

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

**ZĀĻU TĒJU RAKSTUROŠANA AR ICP-MS, FTIR UN
SPEKTORADIOMETRIJAS METODĒM**

MAGISTRA DARBS

Autore: **Velta Sleže**

Darba vadītājs: Dr. Chem. Arturs Vīksna

Konsultants: Mg. Chem. Māris Bērtiņš

Rīga 2021

ANOTĀCIJA

Zāļu tēju raksturošana ar ICP-MS, FTIR un spektrometrijas metodēm Sleže V., zinātniskais vadītājs prof. Dr. Chem. Vīksna A., konsultants Mg. Chem. Bērtiņš M. Maģistra darbs, 56 lappuses, 16 attēli, 8 tabulas, 61 literatūras avoti. Latviešu valodā.

Tēja ir iecienīts ikdienas dzēriens miljoniem cilvēku katru dienu. Mūsdienās arvien vairāk cilvēku interesējas par kvalitatīviem produktiem. Tā kā tēja ir tik svarīga sastāvdaļa no pasaules ekonomikas, ir svarīgi piemeklēt modernas analīžu metodes, kas spēj pārbaudīt to unikālo sastāvu.

Maģistra darbā tika analizēti Latvijā pieejamu zāļu tēju – liepziedu, kumelīšu, kliņģerīšu, bērzu pumpuru, pelašķu un karkādes – mikro un makroelementi ar ICP-MS palīdzību. Kā arī papildus tēju atšķirības tiek pētītas ar spektrometrijas metodi un FTIR. Eksperimentālie rezultāti tika salīdzināti ar literatūru un analizēti ar principiālo komponentu analīzes paņēmieni, kā arī ar Varda klāsteru metodi.

ZĀĻU TĒJAS, MIKROVIĻŅU MINERALIZĀCIJA, ICP-MS, PCA, MIKROELEMENTI, MAKROELEMENTI, *Tilia cordata*, *Hibiscus sabdariffa*, *Matricaria chamomilla*, *Calendula officinalis*

ABSTRACT

Charachterization of medical plants by ICP-MS, FTIR and spectroradiometric methods. Sleze V., supervisor Dr. Chem. Viksna A., consultant Mg. Chem. Bertins M. Master's thesis, 56 pages, 16 figures, 8 tables, 61 literature references. In Latvian.

Tea is a popular daily drink for millions of people every day. Nowadays, more and more people are interested in products with good quality. As tea is such an important part of the world economy, it is important to find modern methods of analysis that can test their unique composition.

In the master's thesis there is analyzed the micro and macro elements of herbal teas available in Latvia - linden flowers, chamomile, calendula, birch buds, yarrow and hibiscus - with the help of ICP-MS. As well as additional tea differences are studied by radio spectrometry and FTIR methods. The experimental results were compared with the literature and analyzed by the principal component analysis method, as well as by the Ward's clustering method.

HERBAL TEAS, MICROWAVE DIGESTION, ICP-MS, PCA, MACROELEMENTS, MICROELEMENTS, *Tilia cordata*, *Hibiscus sabdariffa*, *Matricaria chamomilla*, *Calendula officinalis*

SATURS

IEVADS.....	6
1. LITERATŪRAS APSKATS.....	8
1.1 Zāļu tējas.....	8
1.2 Makro un mikroelementi zāļu tējās.....	14
1.3 Paraugu sagatavošanas metodes.....	15
1.4 Analīžu metodes.....	16
1.5 Principiālo komponentu analīze.....	21
1.6 Varda klasteru metode	24
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA.....	26
2.1 Izmantotie reaģenti un aparatūra.....	26
2.2 Analizējamo vielu raksturojums	26
2.3 Paraugu analīze	28
3. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE	30
3.1 ICP-MS iegūtie zāļu tēju rezultāti.....	30
3.2 Radiospektrometra iegūtie zāļu tēju rezultāti.....	30
3.3 FTIR iegūtie zāļu tēju rezultāti	31
3.4 PCA analīze radiospektrometra rezultātiem.....	31
3.5 PCA analīze ICP-MS rezultātiem	34
3.6 PCA analīze FTIR datiem	38
3.5 Varda klāsteru metode ICP-MS rezultātiem	41
SECINĀJUMI.....	43
PATEICĪBA.....	44
IZMANTOTĀ LITERATŪRA.....	45
PIELIKUMI	52

APZĪMĒJUMU SARAKSTS

ICP-MS – induktīvi saistītā plazmas masspektrometrija

FTIR – Furjē transformācijas infrasarkanā spektrometrija

PCA – principiālo komponentu analīze

IEVADS

Mūsdienu pasaulē cilvēki arvien vairāk pievēršas veselīgam dzīvesveidam un ārstniecības augu lietošanai. Cilvēki sāk saprast, ka ķīmiskie savienojumi augos var ne tikai palīdzēt cīnīties ar konkrētām slimībām, bet arī būt profilaktiski, uzlabojot vispārējo veselību.

Jau gadsimtiem tradicionālajā veselības aprūpē izmanto ārstniecības augu drogas. Drogu kvalitāte var būtiski atšķirties un var mainīties daudzu faktoru ietekmē. Drogu ķīmiskais sastāvs var atšķirties atkarībā no sugas, augšanas vietas, vecuma, ražas novākšanas sezonas, žāvēšanas apstākļiem un citiem faktoriem. Tāpēc ir nepieciešami visaptveroši efektīvu analītisko metožu pētījumi, lai ātri un uzticami veiktu kvalitātes kontroli jebkurā augu izcelsmes zāļu ražošanas posmā, kā arī uzglabāšanas laikā, lai iegūtu atsauksmes ¹.

Mūsdienās ir pieejamas ļoti jaudīgas analītiskās metodes, tādas, kā piemēram, ICP-MS ar kuras palīdzību var salīdzinoši īsā laikā vienlaicīgi noteikt daudzu elementu masas koncentrācijas dažādos paraugos. Ar šo metodi iegūtās informācijas apjoms (daudzu elementu koncentrācijas) rada jaunus izaicinājumus šī datu kvantuma apstrādē un vizualizācijā. Tradicionāli visvienkāršākais veids, kā attēlot analīžu rezultātus ir atliktot elementu koncentrācijas uz ordinātu ass un paraugus uz abscisu ass, taču šādā gadījumā ne vienmēr var novērot tendences un likumsakarības, kas saistītas ar dažādu paraugu elementāro sastāvu.

Maģistra darba mērķis ir, pielietojot Varda klāsteru un PCA metodes, ar ICP-MS, FTIR un radiospektrometra metožu iegūto datus apstrādei, novērtēt vai ir būtiskas atšķirības, tendences vai likumsakarības dažādu zāļu tēju elementu sastāvā.

Lai sasniegtu mērķi, ir jāveic šādi **uzdevumi**:

1. Apkopot un izvērtēt pieejamo literatūru par zāļu – liepziedu, karkādes, kumelīšu, bērzu pumpuru, pelašķu un kliņģerīšu – tēju elementu sastāvu, kā arī apkopot literatūru par zāļu tēju sagatavošanas metodēm, lai tās varētu analizēt tālāk ar ICP-MS, FTIR un spektorradiometrijas metodēm;

2. Apkopot ar ICP-MS, FTIR un spektorradiometrijas metodēm iegūtos datus, kas iegūti analizējot zāļu tēju paraugus;

3. Veikt iegūto datu apstrādi pielietojot Varda klāsteru metodi un principiālo komponentu analīzes (PCA) metodi;

4. Izvērtēt iegūtos rezultātus un salīdzināt tos ar literatūrā pieejamiem datiem;

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1 Zāļu tējas

Tēja ir otrs populārākais dzēriens pēc ūdens un tā tiek dzerta katru dienu miljoniem cilvēku visā pasaulē. Zāļu tējas bieži lieto uzturā kā dzērienus, kas ir pagatavoti no augļiem, sēklām, ziediem, lapām, stublājiem vai augu saknēm. Visā pasaulē zāļu tējas tiek izmantotas ārstnieciskai veselības aprūpei kā alternatīva klasiskajai medicīnai.

Tējas lapās ir daudz elementu, piemēram, fluors, mangāns, hroms, selēns, kalcijs, magnijs un cinks. Tomēr tēja nav labs kalcija, cinka un magnija avots ikdienā. Šī situācija ir atšķirīga attiecībā uz fluorīdiem un mangānu, kuri ir ļoti izplatīti tējas uzlējumos ².

Ģeogrāfiskā izcelsme tējai ir ļoti būtisks aspekts tās elementu sastāvā un daudzumā. Piemēram, klimats, augsne, augšanas apstākļi ietekmē tēju kā arī tās sastāvu. Tāpēc bieži vien patērētāji pievērš uzmanību tējas izcelsmei, it īpaši, ja tā ir tieši zāļu tēja. Vienkārši patērētājiem nav iespējams veikt laboratorijas apstākļos dažādas analīzes, bet tējas izcelsmes vietu var arī noteikt laboratorijas apstākļos pēc elementu daudzuma un sastāva ³.

Liepziedu tēja. Parastā liepa (*Tilia cordata*) ir lapu koks, kas aug 20–40 m augstumā, lielākoties ar kuplām, zaļām lapām. Parastās liepas dzimtene ir atrodamā Eiropā un Rietumāzijā. To plaši kultivē kā dekoratīvu koku, kuru stāda parkos un dārzos, lai veidotu alejas. Tai ir krēmkrāsas dzeltenī ziedi klasteros no pieciem līdz vienpadsmit, kas sāk ziedēt jūnijā.

Liepziedu tēja ir ļoti plaši izmantota ārstnieciskā zāļu tēja starp pacientiem, ārstējot saaukstēšanās simptomus un gļotādas iekaisumus ⁴.

Dažādus elementus var atrast liepziedos, kur tos var aplūkot 1.1 tabulā.

Liepziedu sastāvā esošie makro un mikroelementi un to masas γ $\mu\text{g/g}$ rēķinot uz sauso masu ⁵

Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb
100	0,5	82	160	1,5	21	15	56	11	4
134	0,4	80	288	2	9	24	54	12	2
149	0,1	47	304	-	10	25	107	22	4
161	-	20	232	-	9	20	-	-	1

“-” – literatūrā nav pieejama informācija

Karkādes tēja. Karkāde (*Hibiscus sabdariffa*) ir ideāla kultūra jaunattīstības valstīm, jo to ir samērā viegli audzēt un var izmantot kā pārtiku un šķiedru. Ķīnā sēklas izmanto, lai iegūtu eļļu un pats augs tiek izmantots tā ārstniecisko īpašību dēļ, savukārt Rietumāfrikā lapas un pulverveida sēklas tiek izmantotas arī ēdienreizēs. Turklāt karkāde tiek izmantota farmācijas un pārtikas rūpniecībā ⁶.

Karkādes tēja tiek izmantota kā ārstniecisks līdzeklis visa pasaulē pret hipertensiju un hiperlipidēmiju ⁷. Šis augs, kura sastāvā ir dažādi medicīniski svarīgi savienojumi, piemēram kā fitoķīmiskās vielas, ir labi pazīstams ar savām uzturvērtības un ārstnieciskajām īpašībām. Karkādes ekstraktiem ir izšķiroša loma dažādu medicīnisku problēmām, tostarp daudzu sirds un asinsvadu sistēmas traucējumu un vēža, ārstēšanā. Aptaukošanās ir aizvien izplatītāka un pieaugošāka problēma pasaulē, kas ietekmē ne tikai pieaugušos, bet arī bērnus. Karkādes ekstrakta efektivitāte ir laba pret vielmaiņas traucējumiem, piemēram, otrā tipa cukura diabētu ⁸.

Karkādēs var atrast dažādus mikro un makroelementus, piemēram, tās ir bagātas ar kalciju un dzelzi.

**Karkādes ziedlapu sastāvā esošie makro un mikroelementi un to masas γ mg/100g
rēķinot uz sauso masu ^{9, 10}**

Ca	Cu	P	Fe	Mg	Mn	Ni	K	Na	Zn
3	0.7	22	833	1	-	-	-	15	1
970	-	-	17	215	-	-	-	-	3
12	-	36	3	38	2	1	49	96	12
280	-	34	58	-	195	-	160	-	-
3	0.7	22	830	-	1	-	-	-	-
3	0.8	23	800	-	1	-	-	-	-
21	-	15	4	49	-	3	50	-	-

“-” – literatūrā nav pieejama informācija

Kumelīšu tēja. Kumelīte (*Matricaria chamomilla*) ir viens no vissenākajiem cilvēces zināmajiem ārstniecības augiem. To kultivē mērenā klimata joslās un izmanto visa pasaulē kā ārstniecības augu, pārtikas produktu, kā arī kumelītes ziedi ir viena no izejvielām kosmētikas ražošanā, jo tās ekstraktus un ēteriskās eļļas plaši izmanto dažādos kosmētiskajos līdzekļos kā sastāvdaļu ¹¹. Bez kosmētikas, kumelīšu žāvētie ziedi satur daudz terpenoīdus un flavonoīdus, kas veicina šīs tējas ārstnieciskās īpašības. Kumelīšu tējas preparātus parasti izmanto pret dažādām cilvēku kaitēm, piemēram, pret drudzi, iekaisumu, muskuļu spazmām, menstruālā cikla traucējumiem, bezmiegu, čūlas, brūcēm, kuņģa-zarnu trakta traucējumiem, reimatiskām sāpēm un hemoroīdiem ¹².

Kumelītes ir bagātas ar dažādiem elementiem, piemēram, ar kāliju, magniju un kalciju, kur šo elementu kā arī citu elementu apkopojumu var aplūkot 1.3 tabulā.

Kumelītes ziedlapu sastāvā esošie makro un mikroelementi un to masas γ mg/kg rēķinot uz sauso masu ^{13, 14}

Al	Ba	Ca	Cu	K	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
251	5	2814	6	30176	2127	62	-	-	15
6173	34	3179	7	22667	1626	30	9	6	17
178	6	7419	4	28231	2241	2397	11	-	12
3	3	8023	11	22042	3680	9	-	1	20
2	4	2948	14	27134	2824	7	5	-	44

“-” – literatūrā nav pieejama informācija

Kliņģerīšu tēja. Kliņģerīte (*Calendula officinalis*) ir labi zināms ārstniecības augs. Ķīmiski kliņģerītēm piemīt dažādas bioloģiski aktīvās sastāvdaļas, piemēram, karotinoīdi, flavonoīdi, saponīni, sterīni, fenolskābes, lipīdi utt. Ir ziņots, ka dažādām augu daļām, piemēram, lapām, ziediem, piemīt terapeitiska aktivitāte. Ziedus lieto kā tējas sastāvdaļu, kā arī no tiem taiza tinktūras un balzamus. Augam ir dzeltenas vai oranžas krāsas ziedi, ko kosmētikā izmanto kā krāsvielu, kā arī ziedus izmanto kā garšvielu, tēju, ziedes vai krēmu. Tam piemīt citotoksisks, kā arī audzēju samazinošs potenciāls. Tradicionāli kliņģerīte tika izmantota kā pretiekaisuma, sviedrēšanas, pretsāpju, antiseptisks līdzeklis ¹⁵.

Kliņģerītēs esošos elementus var aplūkot 1.4 tabulā.

**Kliņģerītes ziedlapu sastāvā esošie makro un mikroelementi un to masas γ mg/kg
rēķinot uz sauso masu ¹⁶⁻¹⁹**

Fe	Mn	Zn	Cu	Ni	Cr	Co	Pb	Cd
533	86	50	15	6	4	<0,1	<0,1	<0,1
472	521	-	11	5	0,8	-	1,5	-
17	-	-	-	-	1	<0,1	-	-
1000	325	23	8	-	-	-	1,2	<0,1

“-” – literatūrā nav pieejama informācija

Pelašķu tēja. Pelašķis (*Achilea millefolium*) ir viens no visizplatītākajiem ārstniecības augiem pasaulē, kur šī auga tēju tradicionāli izmanto kā ārstniecības līdzekli pret klepu, caureju, iesnām. Pelašķim ir sastopami vairāk kā 110 vairāku sugas paveidu, kuri visvairāk ir sastopami Eirāzijā, taču Ziemeļamerikā un Āfrikā pelašķa sugas arī var atrast. Pelašķis ir daudzgadīgs augs, kurš var izaugt līdz pat 100 cm garumam. Tā ziedi ir baltā krāsā, taču ir dažas pelašķa sugas, kurām piemīt arī krēmīgi dzeltenī vai arī sārti ziedi ²⁰.

Ir sastopami dažādi ķīmiskie savienojumi pelašķos, piemēram, kā laktoni, cukuri, poliacetilēni, flavonoīdi, nepiesātinātās taukskābes, fenolskābes, utt. Taču pelašķa ķīmiskais sastāvs atšķirās no tā ģeogrāfiskās vietas. Bieži vien pelašķa ekstrakti tiek izmantoti kosmētikā kā antibakteriāls līdzeklis, kurš palīdz samazināt izsitumus uz ādas. Neskatoties uz pelašķa ārstnieciskajām īpašībām, retos gadījumos var rasties arī alerģiska reakcija pret pelašķi kā izsitumi uz ādas un nieze. Pelašķis ir labs C vitamīna un minerālvielu avots ^{21 22}.

Pelašķu esošos makro un mikroelementus var aplūkot 1.5 tabulā.

Pelašķu ziedlapu sastāvā esošie makro un mikroelementi un to masas γ mg/kg rēķinot uz sauso masu ²³⁻²⁵

Fe	Cu	Mn	Zn	Ca	Mg	K	Al	P
448	7,9	38	23	3950	1720	12670	-	-
161	10,4	28	19,3	9156	1560	18847	317	2426
187	11,0	34	18	10094	1673	-	361	3023
169	8,8	102,3	-	15000	3100	28400	-	3500

“-” – literatūrā nav pieejama informācija

Bērzu pumpuru tēja. Tradicionālajā Tālo Austrumu un Krievijas medicīnā ļoti bieži tiek plaši izmantoti bērzu pumpuru (*Gemmae Betulae*) tēja kā antiseptisks, pretiekaisuma un pretsāpju līdzeklis. Bērzu pumpuru tēja tiek lietota, lai ārstētu pret artrītu, nieru slimībām, pret saaukstēšanos, kā arī tā ārstē pret sirds un aknu slimībām. Bērzos un arī tajos pašos bērzu pumpuros ir sastopami dažādi bioaktīvie organiskie savienojumi kā terpēni, flavonoīdi, katehīni, un citi. Katrai bērza sastāvdaļai kā lapām, mizai un pumpuriem organisko savienojumu daudzums atšķirās to skaita ziņā ^{26, 27}

Bērzu pumpuros esošos mikro un makroelementus var aplūkot 1.6 tabulā.

Bērzu pumpuru sastāvā esošie makro un mikroelementi un to masas γ mg/kg rēķinot uz sauso masu ^{28, 29}

Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	Zn	Cu	Fe	Co
0,17	0,04	0,37	0,1	25	40	1,5	310	0,07
-	-	-	-	8,54	0,80	-	160	-
-	-	-	-	5,04	0,47	-	70	-

“-” – literatūrā nav pieejama informācija

1.2 Makro un mikroelementi zāļu tējās

Augi ir unikāli organismi, kas caur savu sakņu sistēmu var absorbēt barības vielas un ūdeni, kā arī oglekļa dioksīdu no atmosfēras. Augsnes kvalitāte un klimats ir galvenie augu izplatības un augšanas faktori. Augsnes barības vielu, ūdens un oglekļa dioksīda kombinācija kopā ar saules gaismu ļauj augiem augt. Lai attīstītos par nobriedušiem augiem, kas nes augļus, ir jāievēro daudzas prasības un pasākumi ir jāsaņem³⁰. Augiem ir nepieciešama tikai gaisma, ūdens un apmēram 20 elementi, lai apmierinātu visas viņu bioķīmiskās vajadzības. Šie 20 elementi tiek saukti par būtiskām barības vielām. Lai elementu uzskatītu par būtisku, nepieciešami trīs kritēriji:

1. augs nevar pabeigt dzīves ciklu bez elementa;
2. neviens cits elements nevar veikt elementa funkciju;
3. elements ir tieši iesaistīts augu uzturā;

Būtiskos elementus var iedalīt makroelementos un mikroelementos.

Uzturvielas, kuras augiem nepieciešams lielāks daudzums, sauc par makroelementiem. Apmēram puse būtisko elementu tiek uzskatīti par makroelementiem: ogleklis, ūdeņradis, skābeklis, slāpekļis, fosfors, kālijs, kalcijs, magnijs un sērs. Pirmais no šiem makroelementiem, ogleklis, ir nepieciešams, lai veidotu ogļhidrātus, olbaltumvielas, nukleīnskābes un daudzus citus savienojumus; tāpēc tas atrodas visās makromolekulās. Vidēji šūnas sausajā svarā ir 50 procenti oglekļa, padarot to par galveno augu biomolekulu sastāvdaļu³¹.

Astoņi mikroelementi kā cinks, dzelzs, mangāns, varš, molibdēns, bors, hlors un niķelis ir ļoti būtiski augiem. Turklāt ir daži gandrīz nepieciešami elementi, ieskaitot silīciju, nātriju, kobaltu un stronciju, kas ir nepieciešami noteiktai augu grupai priekš optimālas augšanas un ražošanas. Bez šiem augu būtiskajiem mikroelementiem, cilvēkiem un dzīvniekiem arī ir nepieciešami šādi elementi kā hroms, jods un selēns tikai nelielos daudzumos. Tieši dzīvniekiem būtiski ir novērots arsēns, fluors, alva un vanādijs ļoti specializētos apstākļos, un tos varētu uzskatīt par izdevīgiem³².

1.3 Paraugu sagatavošanas metodes

Slapjā mineralizācija

Par slapjo mineralizāciju sauc tādu paraugu sagatavošanas metodi, kurā tiek ietverta analizējamā parauga matricas sadalīšanās, paaugstinātā temperatūrā un koncentrētu vai stipru skābju klātbūtnē. Šī ir viena no senākajām un izplatītākajām metodēm, kuru tieši var izmantot organisko savienojumu, kā arī neorganisko savienojumu analīzei. Tā ir salīdzinoši lēta un viegli kontrolējama, jo šeit nav nepieciešamas dārgas iekārtas. Lai varētu veiksmīgi izpildīt šo mineralizācijas metodi, ir nepieciešami karstumizturīgi trauki, kuri analīzes laikā nesaplīstu, piemēram, kvarca stikla trauki. Kā arī traukiem ir jābūt ar labu mehānisko izturību, jo koncentrētas skābes un sārmī var ietekmēt trauka kvalitāti ³³.

Metodei ir savas priekšrocības, piemēram, ka ir iespējams veikt analīzes salīdzinoši lieliem parauga daudzumiem, kā arī var veikt nehomogēnu paraugu analīzi. Vienkāršo izejvielu sortiments ir milzīga priekšrocība, jo analīzei parasti tiek izmantoti skābju maisījumi. Visbiežāk analizēs izmanto HNO₃ un H₂O₂ maisījumu. Ir jāpiemin, ka reaģentiem un traukiem ir jābūt īpaši tīriem, lai analīzes procesā neveidotos nevēlami blakusprodukti. Taču analīzes gaitā izveidotās gāzes spēj ļoti vienkārši tikt ārā no traukiem, neveidojot palielinātu spiedienu traukā, kas ir diezgan liela priekšrocība.

Ja ir priekšrocības, ir arī trūkumi. Piemēram, vienas analīzes ilgums var būt no 2 līdz pat 10 stundām ilgs, jo katram analizējamajam paraugam ir atšķirīgs sadalīšanās ilgums. Kā arī katram paraugam ir jāpiemeklē tieši sava mineralizācijas metode ar konkrētām skābēm, to maisījumiem un temperatūru. Temperatūra šeit ir limitēta, jo skābēm un to maisījumiem ir arī sava viršanas temperatūra, kuru rezultātā var arī izveidoties nepilnīga parauga sadalīšanās. Atvērtā sistēmā ir iespējami gaistošu elementu zudumi ³⁴.

Mineralizācija ar mikroviļņu enerģiju

Parauga sagatavošana ar mikroviļņu mineralizācijas palīdzību ir kļuvusi par standartu paraugu šķelšanai neorganiskajā un organiskajā analīzē. Tas ir nozīmīgs sasniegums analītiskās ķīmijas rīku izmantošanā, jo analīze ir strauja ar lieliem paralēlajiem mērījumu skaitiem.

Metode balstās uz parauga matricas sadalīšanu mikroviļņu un paaugstināta spiediena ietekmē. Analizējamās vielas daudzums mikroviļņu iekārtā ir līdz 0,5 g, jo citādāk, ja tiks pētīta

lielāka parauga masa, galaprodukts var tikt nesašķelts līdz galam. Mineralizācijas process mikroviļņu iekārtā ir jāiesāk palēnām, lai nerastos nevēlamas reakcijas, kuras var būt bīstamas, piemēram, kā strauja oksidatīvā sadalīšanās³⁵.

Analizējamā viela bez reaģenta nevar uzsākt mineralizāciju ar mikroviļņu enerģiju, tāpēc šajā metodē, tāpat kā slapjajā mineralizācijā tiek izmantotas dažādas skābes, lai varētu uzsākt analīzes procesu. Viena no visbiežāk izmantotajām skābēm ir slāpekļskābe. Tā ir oksidējoša skābe, kuru bieži vien izmanto organisko vielu analīzei. Taču ir jābūt uzmanīgiem, lietojot slāpekļskābi mineralizācijā ar mikroviļņu enerģiju, jo var rasties arī spontānas un nekontrolējamas reakcijas, par piemēru ņemot, ja tiek analizēti aromātiskie savienojumi, kā arī spirti. Ūdeņraža peroksīds arī tiek plaši izmantots mineralizācijā ar mikroviļņu enerģiju. Tas tiek lietots ar kādu skābi nevis viens pats atsevišķi. Visbiežāk to lieto ar slāpekļskābi kopā. Ūdeņraža peroksīdu un slāpekļskābi lieto parasti attiecībā 1:4. Sālsskābe arī tiek izmantota, tikai to parasti lieto neorganisko savienojumu un materiālu šķelšanai³⁶.

Kā jau iepriekš ir minēts, mineralizācija ar mikroviļņu metodi balstās uz paraugu šķelšanu, lai iegūto šķīdumu var tālāk analizēt uz citām iekārtām. Tējas paraugus arī var veiksmīgi sagatavot ar šo mineralizācijas metodi. Taču vispirms tējas paraugiem ir jāveic homogenizācija, lai mineralizācijā ar mikroviļņu metodi paraugs veiksmīgāk sadalītos. Visbiežāk kā reaģentu tējas analīzei izmanto koncentrētu slāpekļskābi. Tējas mineralizācijā ar mikroviļņu metodi iekārtai ir jāievada daži parametri. Viens no tiem ir temperatūra. Maksimālā temperatūra tējas mineralizācijai ar mikroviļņu metodi ir 200 °C, izturot šajā temperatūrā 25 – 30 minūtes. Spiediens arī ir svarīgs parametrs, kas ir visbiežāk izvēlēts kā 40 bar. Kad pēc pusstundas tējas paraugi ir izturēti mineralizācijas iekārtā, tie tiek atdzesēti palēnām līdz apmēram 50 °C temperatūrai, kur pēc tam tējas paraugi tiek atšķaidīti ar augstas tīrības ūdeni līdz konkrētai trauka atzīmei³⁷.

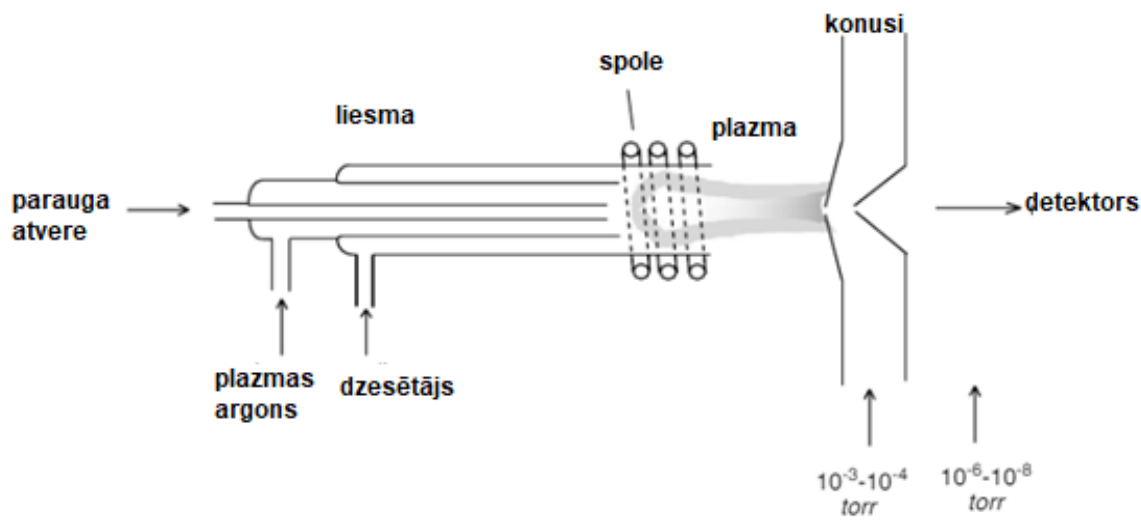
1.4 Analīžu metodes

ICP-MS

Induktīvi saistītās plazmas masas spektrometrija ir masspektrometrijas veids, kas spēj noteikt metālus un vairākus nemetālus, kā arī izotopus ar ļoti augstu precizitāti līdz pat ng/L. Tas ir ļoti ātrs, jo spēj veikt analīzi vairākiem paraugiem vienlaikus, kā arī nav nepieciešams liels parauga daudzums, lai to varētu izmērīt. ICP-MS izmanto dažādu paraugu analīzei, piemēram, ģeoloģiskajiem paraugiem kā augsne, akmeņi un nogulumiem. Farmaceutiskie paraugi arī var tikt

analizēti ar ICP-MS metodi. Arheoloģiskie izrakumi kā kauli, čaulas, zobi vai dažādi citi artefakti, pareizi iepriekš sagatavojot, var tikt analizēti ar ICP-MS. Kā arī pārtikas produkti, klīniskie paraugi kā urīns un asinis, un pat radioaktīvie paraugi ir piemēroti, lai to sastāvu spētu noteikt ar ICP-MS palīdzību ³⁸.

Parasti paraugi, kuriem tiek veikta ICP-MS analīze, ir šķidrā veidā. Tomēr paraugi lodlampā ir jāievieto gāzveida vai aerosola veidā. Tāpēc vispirms paraugiem ir nepieciešama paraugu miglošana. Šķidro paraugu izsūknē no flakona, caur peristaltisko sūkni nonāk smidzinātājā. Šķidruma pilieni veidojas uz adatas gala, kur tie tiek migloti argona gāzes dēļ, kas plūst caur otru adatu un ir perpendikulāra adatas paraugam. Neliels izveidotā aerosola daudzums tiek iesūkts lāpā, bet lielākā daļa parauga kondensējas uz smidzinātāja sienām ³⁹.



1.1. att. ICP-MS iekārtas shematisks attēlojums ³⁹

FTIR

Furjē transformācijas infrasarkanā spektroskopija ir analīžu metode, ko izmanto, lai noteiktu infrasarkanā starojuma radītās kvalitatīvās un kvantitatīvās iezīmes organiskās un neorganiskās molekulās. Analizējamā viela var būt gan cietā fāzē, gan šķidrā vai gāzes fāzē. Šī metode ir ātra un salīdzinoši lēta analīzes metode.

Viens no FTIR plusiem ir tāds, ka šajā analīžu metodē iekārta spēj noteikt neorganiskajos savienojumos tādus elementus kā oglekli un ūdeņradi. FTIR spektroskopiju laboratorijās plaši izmanto ģeoķīmiķi, lai noteiktu minerālu struktūru, lai kvantitatīvi noteiktu gaistošo elementu

koncentrācijas, izotopu aizvietojumus un strukturālās izmaiņas dabiskos un sintētiskos minerālos⁴⁰.

Parasti iekārta sastāv no optiskā spektrometrā, kurš spēj izmērīt elektromagnētiskā starojuma absorbciju kā viļņa garuma funkciju, kas sastāv no avota elektromagnētiskā starojuma. Iekārtā arī ir spektrālais analizators, radiācijas detektors un staru virzošie optiskie elementi, piemēram kā staru sadalītāji un spoguļi. Ar spektrālo analizatoru iekārta spēj noteikt pat vismazākos viļņa garuma intervālus, kas pierāda šīs ierīces precizitāti. Spektrālā izšķirtspēja nosaka, cik tuvu var atrasties divi maksimumi infrasarkanajā spektrā un joprojām jāidentificē kā atsevišķas virsotnes. Skaitliskā izšķirtspējas vērtība nosaka savāktu spektrālo datu punktu atdalīšanu. Tādējādi jo mazāka skaitliskā vērtība, jo augstāka ir spektrālās vērtības izšķirtspēja. Pieejamie spektrālās izšķirtspējas iestatījumi var iekļauties 32 – 0,125 cm⁻¹ diapazonā lielākajā daļā standarta FTIR instrumentos⁴¹.

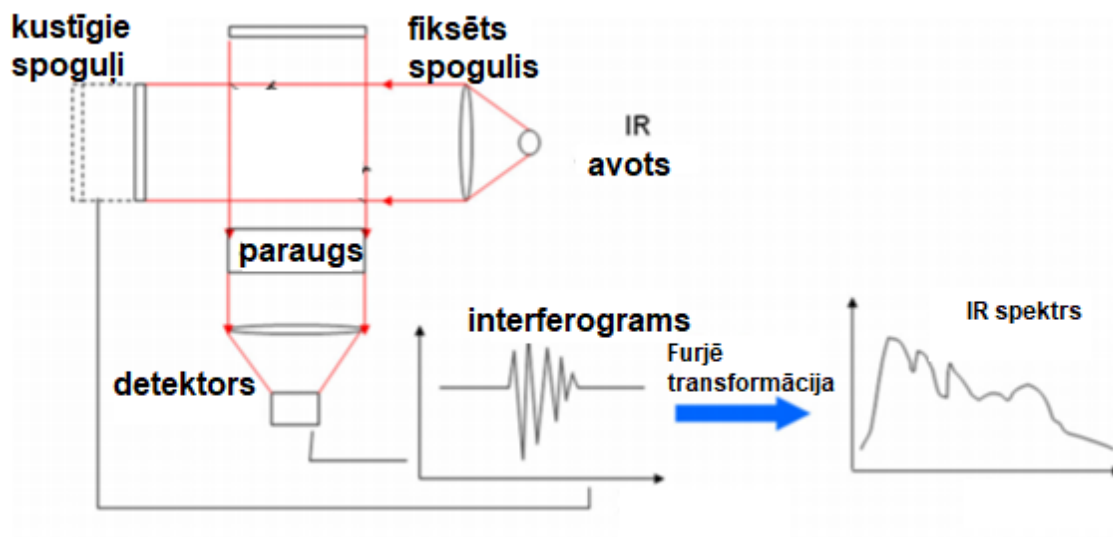
FTIR instrumentiem ir izteiktas priekšrocības salīdzinājumā ar citiem izkliedējošajiem spektrometriem:

1. Ātrāks un ar lielāku jutību. Pilnu spektru var iegūt tikai ar viena kustīgā spoguļa skenēšanas reizi, kamēr detektors uztver visas frekvences;
2. Paaugstināta optiskā caurlaidība. Nav vajadzīgs interferometrs, jo dispersija vai filtrēšana nav nepieciešama. Tā vietā - apaļa optiska diafragma, kura parasti ir visās FTIR sistēmās;
3. Iekšējā lāzera atsauce. Hēlija lāzera izmantošana par iekšējo atsauci daudzās FTIR sistēmās nodrošina automātisku kalibrēšanu ar precizitāti 0,01 cm⁻¹. Tas novērš nepieciešamību pēc manuālas kalibrēšanas;
4. Vienkāršāka mehāniskā konstrukcija. Ir tikai viena kustīgā daļa – kustīgais spogulis, kā rezultātā ir mazāk nodiluma un labāka uzticamība;
5. Izkliedētās gaismas un emisijas samazināšana. Interferometrs FTIR modulē visas frekvences. Nemodulēta izkliedēta gaisma un paraugu emisija netiek atklāta;
6. Jaudīga datu bāze. Mūsdienu FTIR spektrometri parasti ir aprīkoti ar jaudīgu, datorizētu datu sistēmu. Šīs sistēmas var veikt ļoti dažādus datu apstrādes uzdevumus, piemēram, Furjē transformāciju, interaktīvā spektrālā atņemšanu, bāzes līnijas korekciju, izlīdzināšanu, un integrāciju⁴²;

Protams, katrai iekārtai un metodei ir savi trūkumi, un daži no FTIR trūkumiem tiek uzskaitīti tālāk:

1. FTIR paraugu analīzei apkārtējā vide var izraisīt spektra nobīdes, kas liek veikt atkārtotus mērījumus;
2. Ja paraugs ir sarežģīts, ar dažādiem maisījumiem, tas var radīt nepareizu spektrālo interpretāciju, jeb spektram līnijas pārklājas;
3. Šī metode ir ļoti jutīga, kuras rezultātā pat mazākie parauga piemaisījumi var interpretēt nekvalitatīvu spektrālo rezultātu ⁴³;

Shematisku FTIR iekārtas attēlojumu var aplūkot 1.2 attēlā.



1.2 att. FTIR spektrometra iekārtas shematiskais attēlojums ⁴⁴

Lai varētu veiksmīgi interpretēt spektrus, ir jāzina, kurš pīķis ir atbilstošs kurai funkcionālajai grupai. Tējas paraugiem ir savas raksturīgās funkcionālās grupas, kuras var atrast ar FTIR palīdzību. Viļņa garumus un to funkcionālo grupu piederību var aplūkot 1.7 tabulā.

Tējas paraugu FTIR spektra viļņu garumi un to funkcionālās grupas piederības ⁴⁵

Viļņu garums cm^{-1}	Funkcionālā grupa	Smaīļu intensiāte
3700 – 2200	-OH	Plašs, izkliedēts pīķis
1675 – 1600	C=C	Vidējs, spēcīgs pīķis
1600 – 1450	C=C (aromātiskais gredzens)	No vāja līdz spēdzīga pīķa
1640 – 1560	N-H (pirmējie)	Spēcīgs pīķis
1100 - 1000	C-O	Spēcīgs, plašs pīķis
850 - 720	C-H	Spēcīgs pīķis

Spektroradiometrija

Spektroradiometriem ir svarīga loma attālās mērīšanas jomā, palīdzot lietojumprogrammām izmērīt elementu spektru no jebkura noteikta attāluma. Kaut arī tie ir pastāvējuši vismaz divas desmitgades, to izmantošana ir palielinājusies tikai pēdējos gados.. Pateicoties zinātnes attīstībai ierīcēs, kurām ir virkne papildu funkciju, piemēram, iebūvētas datorprogrammas, tiešais displejs, paraugu ņemšanas funkcijas un pārvietojamība. ⁴⁶.

Spektroradiometrs ir ierīce, kuru izmanto, lai mērītu noteiktas spektrālās vērtības, piemēram, spilgtuma, starojuma un krāsas intensitāti dažādos gaismas avotos. Informāciju, kas savākta, izmantojot šo spektrālo mērījumu, var izmantot, lai raksturotu un kalibrētu gaismas avotus, tādējādi sniedzot mums pilnīgu gaismas avota darbības jomu un aprakstu. Vairumā gadījumu kalibrēšanas nolūkā tiek izmantota integrējošā sfēra vai melnais korpuss.

Spektroradiometru veido vairāki komponenti, četri no svarīgākajiem ir uzskaitīti zemāk:

1. Ievades optika - lai savāktu avota elektromagnētisko starojumu;
2. Monohromators - lai apkopotu avota viļņa garuma informāciju;
3. Detektors - lai atklātu un apkopotu izmērīto informāciju;
4. Analizators - lai kontrolētu, analizētu un reģistrētu datus ⁴⁷;

1.5 Principiālo komponentu analīze

Principiālo komponentu analīze (PCA) ir vispārīgs nosaukums tehnikai, kas izmanto sarežģītus matemātiskos pamatprincipus, lai pārveidotu vairākus, iespējams, savstarpēji saistītus mainīgos lielumus mazākā skaitā mainīgo, kurus sauc par galvenajiem komponentiem.

Kopumā PCA izmanto vektorus, lai samazinātu lielās dimensijas datu kopas. Izmantojot matemātisko projekciju, sākotnējā datu kopa, kas varētu būt iesaistīta daudzus mainīgajos, bieži var interpretēt tikai dažos mainīgos lielumos jeb galvenos komponentus. Tāpēc bieži vien ir nepieciešams veikt samazinātas dimensijas datu kopas pārbaudi, kas ļauj lietotājam daudz vieglāk pamanīt tendences, modeļus un novirzes no datiem ⁴⁸.

Pirmais solis PCA algoritmā ir normalizēt datus tā, lai katram atribūtam vidējā vērtība būtu nulle. Tad tiek aprēķinātas principiālās komponentes no normalizētiem datiem. No atribūtiem tiek aprēķināta paraugkopas kovariācijas matrica C , kurai, veicot īpašvērtību dekompozīciju, tiek iegūta īpašvektoru kopa M . Principiālās komponentes \hat{x} tiek izvēlētas tādā veidā, ka pirmā principiālā komponente \hat{x}_1 satur visvairāk dispersijas no oriģinālajiem datiem, otrā satur otro lielāko dispersijas, un turklāt tā lineāri nekorelē ar \hat{x}_1 , utt. ⁴⁹.

Dispersija ļauj izmērīt katra mainīgā mainīgumu gar izlasēm, dodot priekšstatu par datu izplatību. Dispersija ir jutīga pret datu mērogošanu, jo tā ir atkarīga no mērvienības, tai nav vienprātības par labāko mērogošanu, tāpēc ir svarīgi izvēlēties pareizo priekšapstrādi atkarībā no datu veida. Tāpēc ortogonāla atskaites sistēmas rotācija nemaina kopējo datu kopas dispersiju.

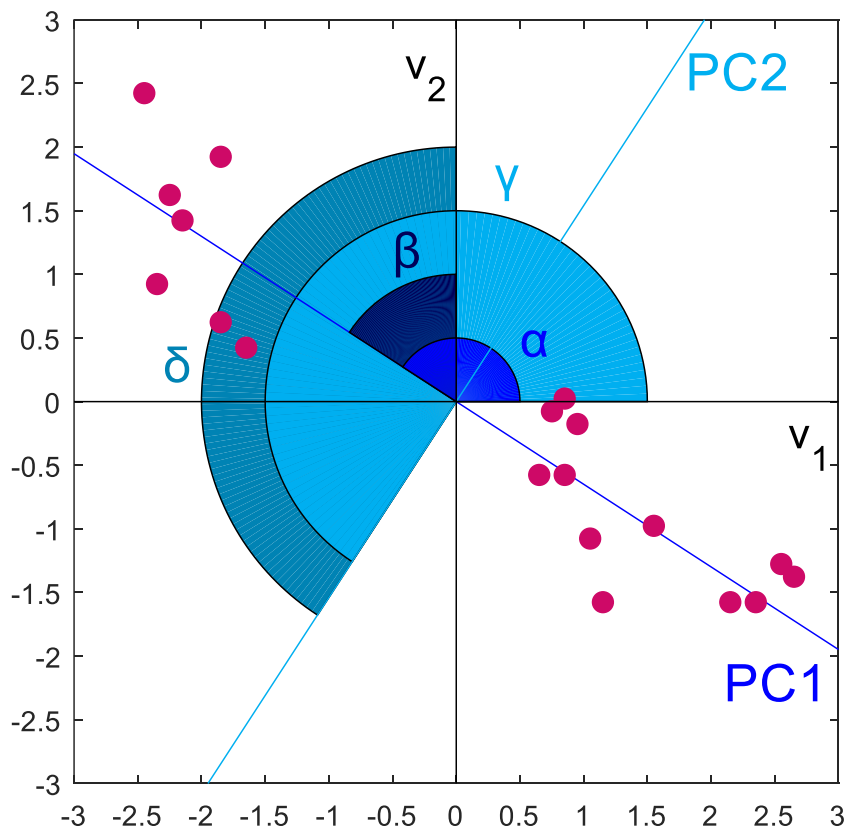
Dažreiz ir nepieciešama priekšapstrāde datu kopai, lai tālāk iegūtie PCA grafiki būtu pēc iespējas kvalitatīvāki un precīzāki. Tādējādi tiek veikta mērogošana uz atsevišķajiem mainīgajiem, kur atņem katra mainīgā vidējo vērtību, un pēc tam katru vērtību kolonnā dala ar tās standartnovirzi. Tas nodrošina matricu kur katras kolonnas datu vidējā vērtībair nulle un normalizētu standartnovirzi kuras vērtība ir 1. ⁵⁰.

Dati ir dažkārt izklaidēti tik ļoti, ka ir nepieciešama tāda matemātiskā apstrāde, kā lineārā kombinācija datu dimensijas samazināšanai. Tiek veikti šādi matemātiskie mērījumi:

1. Aprēķina sākotnējo datu dispersijas un kovariācijas matricu;
2. Pārveido kvadrātveida matricu par diagonālo matricu, kuras elementi nav nulle tikai pa diagonāli;

No diagonālas matricas tiek iegūtas īpašās vērtības un īpašvektori. Īpašās vērtības ir diagonlizētās matricas diagonālie elementi. Tie samazinās pa diagonāli un izsaka katra komponenta izskaidroto dispersiju. Īpašvērtību summa ir datu kopējā dispersija. Īpašvektori satur koeficientu, kas jāpiemēro sākotnējiem mainīgajiem lielumiem, lai iegūtu katra parauga jauno mainīgo vērtības. Tie ir sakārtoti matricā ar rindu skaitu, kas vienāds ar sākotnējo mainīgo skaitu, un kolonnu skaitu, kas vienāds ar galveno komponentu skaitu ⁵¹.

Pirmais galvenais komponents tiek aprēķināts kā datu maksimālās mainības virziens. Pēc tam otro galveno komponentu iestata tā, lai tas būtu ortogonāls pirmajam (nulles kovariācija ar pirmo galveno komponentu), un tas izskaidro maksimālo atlikušo datu mainīgumu. Ģeometriski attēlot šādu parādību sanāk, ka PCA slodzes ir leņķu kosinusi starp katru sākotnējo mainīgo un karu komponenti. To var aplūkot 1.3 attēlā.

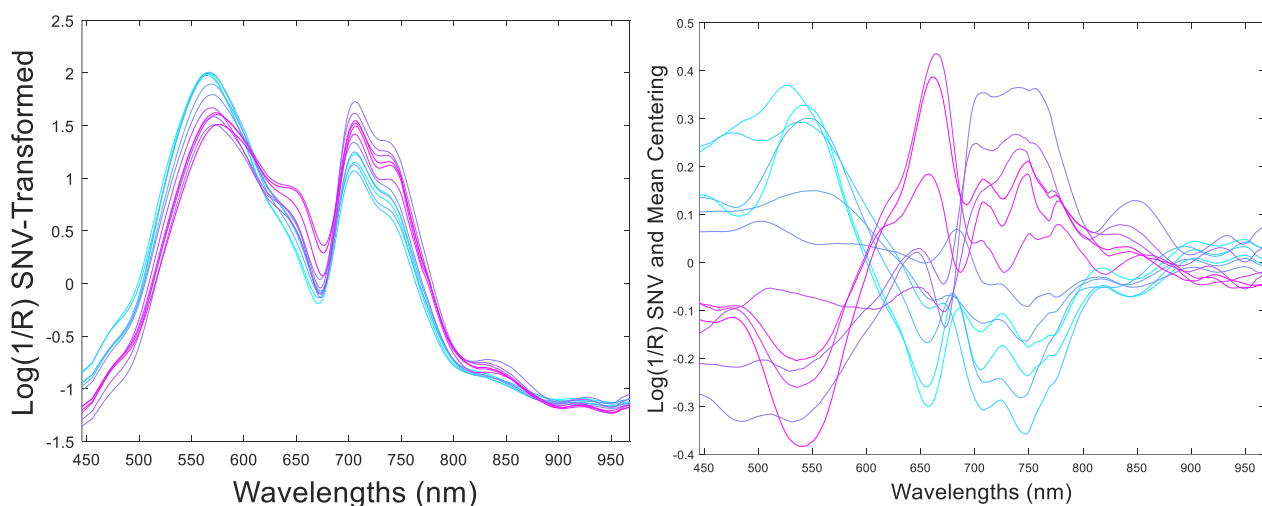


1.3.att. PCA grafika leņķu vizuālais attēlojums ⁵¹

1.3 attēlā redzami apzīmējumu paskaidrojumi:

1. α – leņķis starp pirmo mainīgo v_1 un pirmo komponentu PC1 ($\cos(\alpha)$);
2. β – pirmais leņķis starp otro mainīgo v_2 un pirmo komponentu PC1 ($\cos(\beta)$);
3. γ – leņķis starp pirmo mainīgo v_1 un otro komponentu PC2 ($\cos(\gamma)$);
4. δ – leņķis starp otro mainīgo v_2 un otro komponentu PC2 ($\cos(\delta) = \cos(\alpha)$);

Ķīmijā, kā arī citās zinātnes nozarēs PCA tiek plaši pielietota. Piemēram, veicot vairāku paraugu spektroskopiskās analīzes, grafiskie rezultāti bieži vien būs vizuāli līdzīgi bez nekādām lielām atšķirībām. Tāpēc, lai varētu veikt veiksmīgu PCA analīzi, piemēram, infrasarkanās spektroskopijas iegūtajiem spektriem uz lielu paraugu daudzumu, ir jāveic datu priekšapstrāde kā datu centrēšana. Tā aprēķina katras kolonnas vidējo vērtību un atņem to no kolonnas. Pēc vidējā centrēšanas katra rinda nosaka tikai to, kā katra rinda atšķiras no vidējā parauga sākotnējā datu matricā ⁵².



1.4.att. Spektrometra dati pirms datu centrēšanas un pēc datu centrēšanas ⁵³

Kā to var redzēt pēc 1.4. attēla, ka neapstrādāti dati pirms datu centrēšanas ir samērā līdzīgi izkārtoti, taču pēc datu centrēšanas tie paši nomērītie paraugi ir jau krietni atšķirīgākām vērtībām, kuras ļauj veikt kvalitatīvāku PCA tālāko grafisko un skaitlisko analīzi.

Paraugi, kuriem ir līdzīgi nomērītie dati, veicot PCA atradīsies netālu viens no otra, taču citi nomērītie paraugi būs izkliedēti. Tāpēc pēc šī principa var veidot klasterus, kur ir uzskatāmas dažādu paraugu veidotās tendences ⁵⁴.

Lai veiksmīgi veiktu PCA, ir jāievada analizējamie dati kādā no programmām, kur šos garos un sarežģītos matemātiskos algoritmus automātiski aprēķina un izveido nepieciešamos grafikus ar vektoriem, lai lietotājs varētu tālāk analizēt iegūtos rezultātus, jo manuāli veikt šos milzīgos aprēķinus ir pārāk laikietilpīgi, un ir liela iespēja, ka aprēķinos var rasties kļūdas, kuru dēļ rezultāti var būt nepareizi. Viena no šādām programmām ir CAT, kura ļauj ļoti veiksmīgi veikt šo datu analīzi. Kā arī CAT programma piedāvā PCA gala grafikus attēlot gan divās, gan trijās dimensijās, lai varētu aplūkot un salīdzināt ievadītos datus dažādos veidos.

1.6. Varda klasteru metode

Līdzīgi kā ar principiālo komponentu analīzi, Varda klasteru metode ir viens no vairākiem statistikas apstrādes paņēmieniem, kas ļauj lielam datu daudzumam vizuāli parādīt analizēto datu kopīgos un atšķirīgos komponentus ⁵⁵.

Varda metode ir vienīgā no algomeratīvās klasterizācijas metodēm, kas balstās uz klasisko kvadrātu summas kritēriju, radot tādas grupas līdz minimumam samazināt dispersiju katrā grupas binārajā saplūšanā. Turklāt Varda metode tieši ar matemātiskajiem aprēķiniem meklē kopas daudzveidīgajā trīsdimensionālajā telpā jeb Eiklīda telpā. Varda metode daļa kopējo kvadrātu summas kļūdu, tādējādi izveidojot novērojumu kopas nodalījumu. Šī kopu veidošana tiek veikta bez jebkādiem strukturāliem ierobežojumiem ⁵⁶.

Varda metode piesaista ar to, ka dotais rezultāts ir ļoti vizuāls un vienkārši apstrādājams lietotājam. Kā arī algoritms šai algomeratīvās klasterizācijas metodei ir ļoti vienkāršs. Šos soļus veic datorprogramma, kuri ir šādi:

1. Process sākās, aprēķinot atšķirību starp N komponentiem;
2. Tad divi komponenti, kuri, apvienojoties kopā, samazina noteiktu algomerācijas kritēriju, tiek apvienoti kopā, tādējādi izveidojot klasi, kura sastāv no šiem diviem komponentiem;
3. Tālāk, izmantojot algomerācijas kritēriju, tiek aprēķināta atšķirība starp šo klasi un citiem $N-2$ objektiem. Pēc tam abi komponenti vai komponentu klases, kuru kopa samazina algomerācijas kritēriju, tiek apvienoti kopā;

4. Iepriekš aprakstītie soļi atkārtojas, līdz visi komponenti ir apvienoti;

Šīs visas secīgās kopu darbības rada bināro “kopu koku” jeb dendogrammu, kura sakne ir klase, kurā ir visi šie novērojumi attēloti. Šī dendogramma attēlo nodalījumu hierarhiju. Pēc tam ir iespējams izvēlēties nodalījumu, saīsinot koku noteiktā līmenī, atkarībā no lietotāja definētiem ierobežojumiem vai objektīvajiem kritērijiem ^{57, 58}.

Tieši tāpat, kā ar PCA analīzi, manuāli veikt Varda klasteru metodi ir pārāk laikietilpīgi, jo pastāv programmas, kuras spēj veikt automātiski nepieciešamos soļus, lai varētu nonākt pie nepieciešamā rezultāta ātrāk un daudz veiksmīgāk. SPSS Statistics ir programma, kurā arī ir iebūvēti Varda klasteru metodes algoritmi, kas, tikai ievadot datus un atzīmējot nepieciešamos parametrus, spēj sekunžu laikā izrēķināt un attēlot vajadzīgos rezultātus ⁵⁹.

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1 Izmantotie reaģenti un aparatūra

Reaģenti:

1. Multielementu standartšķīdums (Al, As, Ba, Be, Bi, B, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Ga, Gd, Ho, In, Fe, La, Pb, Li, Lu, Mg, Mn, Nd, Ni, P, K, Pr, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Na, Sr, Tb, Tl, Th, Tm, U, V, Yb, Y, Zn), $\gamma\text{NO}_3 = 10 \mu\text{g/mL}$;
2. Augstas tīrības ūdens;
3. Argons 99,998 %; AGA, Premium
4. Ūdeņraža peroksīds 30 – 32 % “Fisher Chemical” CAS: 7722-84-1
5. Slāpekļskābe 67 – 69 % “Fisher Chemical” CAS: 7697-37-2

Aparatūra:

1. Induktīvi saistītās plazmas masspektrometrs “Aligent Technologies 8900 ICP-MS Triple Quad”;
2. Automātiskā pipete “Eppendorf Research” 500 – 5000 μL ;
3. Mikroviļņu mineralizācijas iekārta “Milestone”;
4. Analītiskie svāri “Metler Toledo ME204” $\pm 0,0001 \text{ g}$;
5. Spektroradiometrs RS-3500; 350 – 2500 nm;
6. Furjē transformācijas infrasarkanais spektrometrs “PerkinElmer Spectrum Two”
450 - 4000 cm^{-1}

2.2 Analizējamo vielu raksturojums

Tika analizētas sešas zāļu tējas: liepziedu, kumelišu, karkādes, kliņģerīšu, bērzu pumpuru un pelašķu. Divas no šīm tējām – kliņģerīšu un kumelišu – tika ievāktas divos dažādos mazdārziņos. Kumelišu tējas ziedlapiņas tika ievāktas Ogrē. Kliņģerīšu ziedlapas, stublāji, lapas, saknes un sēklas tika ievāktas Iecavā. Paralēli šiem zāļu tējas paraugiem tika analizētas vairākas komerciālās tējas, kuras ir iespējams nopirkt dažādos Latvijas veikalos un aptiekās, kā arī dažas tējas tika iegādātas internetveikalos no ārvalstu tirgotājiem. Vizuāli, kā izskatās analizētās zāļu tējas, var aplūkot 2.1 attēlā. Pilno zāļu tējas paraugu sarakstu un detalizētāku aprakstu var aplūkot 1. – 3.

pielikumos.



2.1.att. Pelašķu, bērzu pumpuru, karkādes, liepziedu, kumelišu un kliņģerīšu tējas vizuālais attēlojums

Paraugu sagatavošana

Tējas tika sagatavotas ar mikroviļņu mineralizācijas metodi, lai tālāk varētu tās analizēt ar ICP-MS iekārtu. Tika nosvērti uz analītiskajiem svāriem iepriekš homogenizētas ~0,2 g zāļu tējas ar precizitāti $\pm 0,0001$ g. Tējas tika kvantitatīvi pārnestas teflona traukos, tām pievienoja klāt 6 mL koncentrētas HNO_3 un 2 mL koncentrēta H_2O_2 . Tika veikta mikroviļņu mineralizācija – paraugu šķīdumi 10 minūšu laikā tika uzkarsti līdz 160°C un pēc tam vēl 20 minūtes izturēti pie šīs pašas temperatūras. Paraugi tika atdzesēti un kvantitatīvi ar augstas tīrības dejonizētu ūdeni pārnesti 50 mL mērkolbās, kur paraugi tika atšķaidīti līdz atzīmei.

Lai varētu veikt mērījumus ar FTIR un spektrometru, iepriekš homogenizētie tējas paraugi tika sapsēti tabletēs.

2.3 Paraugu analīze

Analizējamās zāļu tējas tika pētītas ar ICP-MS metodi, kur tika noteiktas to mikro un makroelementu vērtības. Pirms tiek veikta analīze, ir jāieregulē daži ICP-MS iekārtas parametri, lai varētu veiksmīgi nomērīt vajadzīgos elementus paraugos.

2.1 tabula

ICP-MS iekārtas parametri

Plazmas režīms	Zemās matricas
RF jauda, W	1550
Parauga ņemšanas dziļums, mm	8,0
Nesējgāzes plūsma, L/min	1,08
Plazmas gāzes plūsma, L/min	15,0
He gāzes plūsma, L/min	5,0
Izsmidzināšanas kameras temperatūra, °C	2
Paraugu ņemšanas laiks, s	0,31
Integrācijas laiks, s	0,1

No ICP multielementu standartšķīduma, kur elementu koncentrācija ir 10 mg/L tika gatavota kalibrēšanas šķīdumu sērija. Šķīduma pagatavošanai nepieciešamo standartšķīduma tilpumu aprēķināja pēc formulas:

$$V_2 = \frac{V_{kolb} \times C_1}{C_2}, \quad (2.1.)$$

kur:

C_2 – izejas šķīduma koncentrācija, $\mu\text{g/L}$;

C_1 – nepieciešama koncentrācija, $\mu\text{g/L}$;

V_2 – nepieciešamais tilpums, mL;

V_{kolb} – kolbas tilpums, mL.

Kopumā no 10 mg/L koncentrācijas šķīdumiem tika pagatavoti 5 kalibrēšanas multielementu šķīdumi. Tukšo paraugu pagatavoja, izmantojot augstas tīrības ūdeni.

Lai varētu veikt zāļu tēju paraugu analīzi ar radiospektrometru, iepriekš homogenizētie un tabletēs sapsētie tējas paraugi tika ielikti radiospektrometrā, kur ieguva to radiospektrogrammas diapazonā 350 – 2500 nm.

Ļoti līdzīgi kā spektrometrijas gadījumā, lai varētu analizēt zāļu tējas paraugus ar FTIR, iepriekš homogenizētie un tabletēs sapsētie tējas paraugi tika ielikti FTIR, kur ieguva to grafikus diapozonā 500 - 4000 cm^{-1} .

3. REZULTĀTI UN TO ANALĪZE

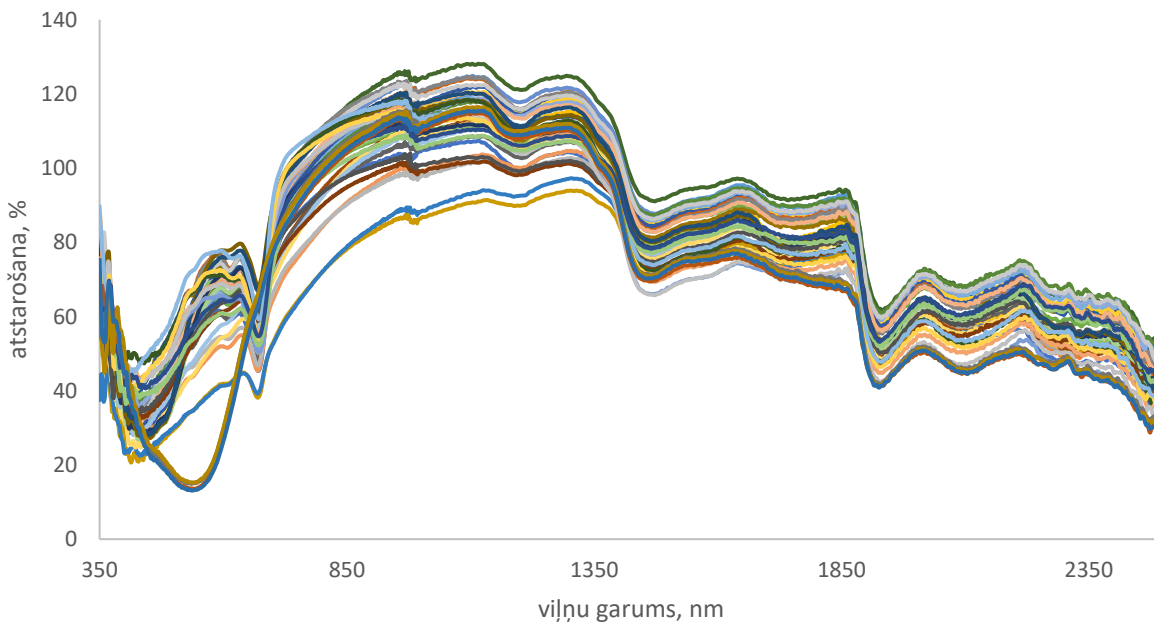
3.1 ICP-MS iegūtie zāļu tēju rezultāti

Ar ICP-MS metodi tika analizētas četras dažādas zāļu tējas – karkādes, bērzu pumpuru, liepziedu un pelašķu.

Visiem tējas paraugiem tika noteikti to mikro un makroelementu sastāvi. Kopējais analizēto paraugu skaits ir pietiekami liels, lai grafiski attēlotu tos, tāpēc tos var tabulas veidā aplūkot 1. pielikumā. Šajā pielikumā tika izvēlēti apzīmējumi, kā arī katram analizētajam zāļu tējas paraugam ir parādītas mikro un makroelementu skaitliskās vērtības. Daži pilnie nosaukumi atkārtojas, jo ir veikti paralēlie mērījumi.

3.2 Ar spektrometru iegūtie zāļu tēju rezultāti

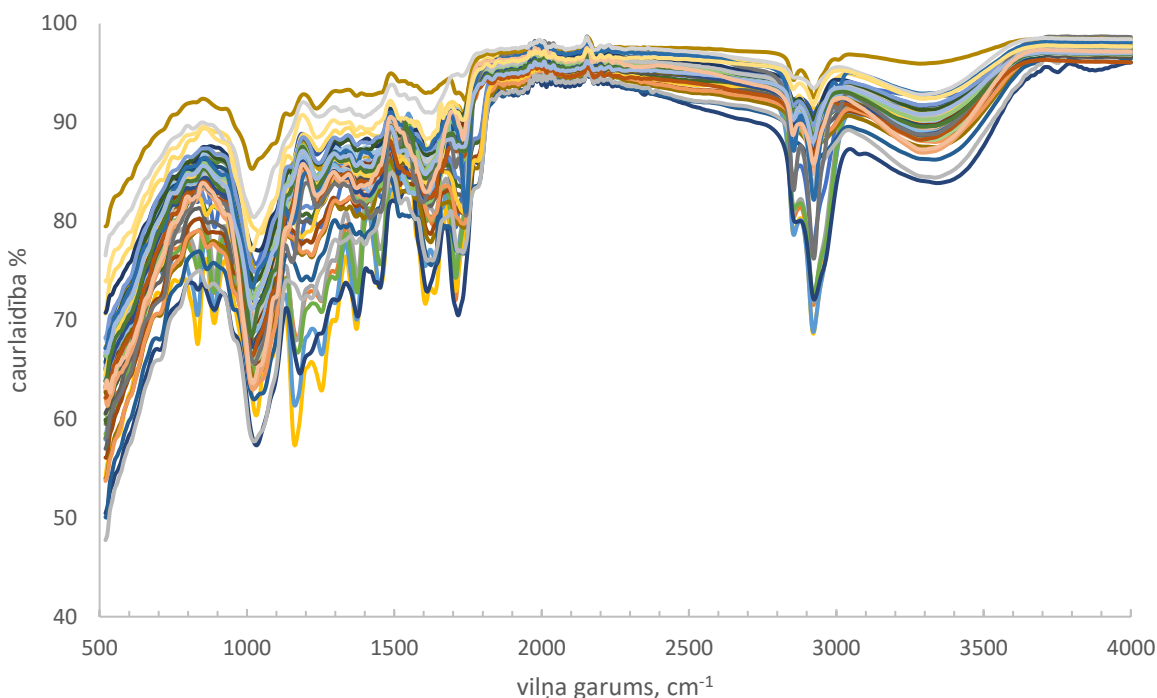
Analizētās tējas ir komerciāli nopērkamās liepziedu, kumelīšu, karkādes un kliņģerīšu zāļu tējas. Paraugu skaits ir liels, taču to visas spektrogrammas ir ļoti līdzīgas, bet tās visas var aplūkot 3.1 attēlā, kuras tālāk tiek analizētas ar PCA metodi. 2. pielikumā var aplūkot visu analizēto tēju sarakstu un to apzīmējumu sarakstu.



3.1.att. Visu analizēto tēju analīžu rezultāti, kas iegūti ar spektrometru

3.3 FTIR iegūtie zāļu tēju rezultāti

Ar FTIR metodi tika apstrādātas sešas zāļu tēju grupas – karkādes, bērzu pumpuru, liepziedu, pelašķu, kliņģerīšu un kumelišu tējas. Kopā tika veiktas 52 dažādu tēju paraugu FTIR analīzes. Paraugu skaits ir liels, un to sarakstu var aplūkot 3. pielikumā. Taču visu 52 paraugu kopējo caurlaidības grafiku var aplūkot 3.2 attēlā.



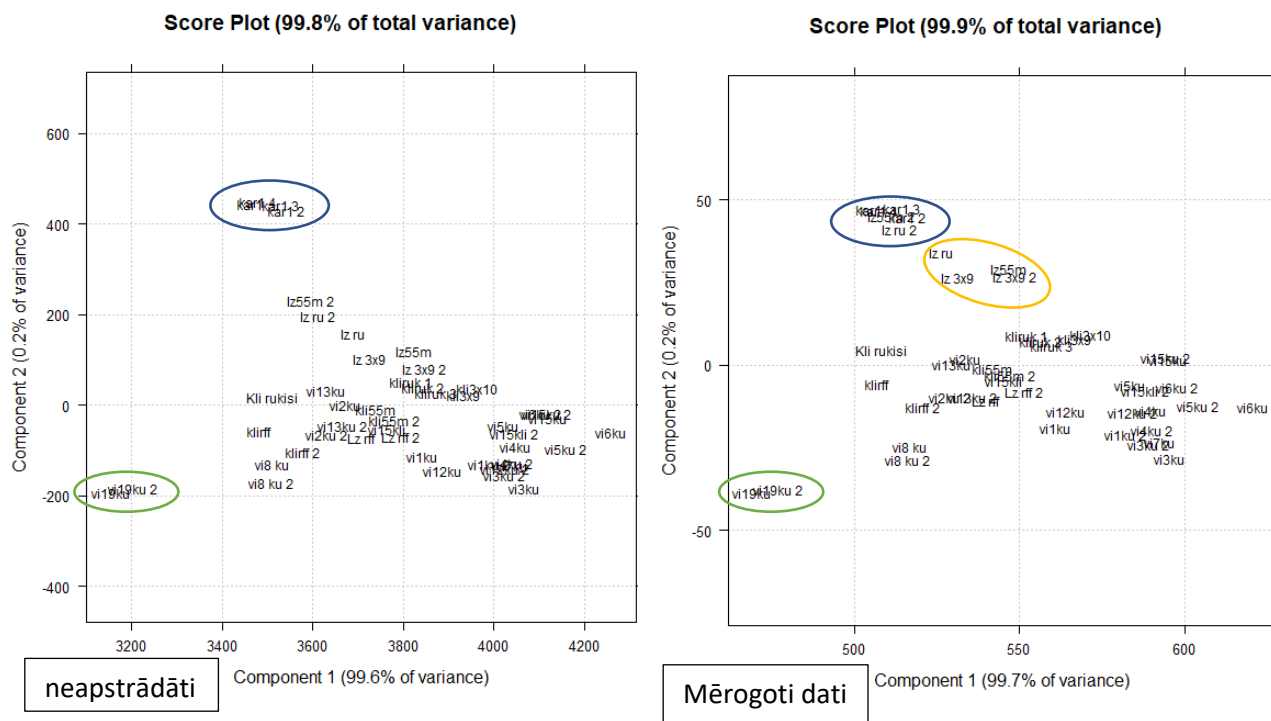
3.2.att. FTIR visi zāļu tēju spektrālie rezultāti

Kā var redzēt pēc 3.2 attēla, ka zāļu tēju FTIR spektri ir līdzīgi, bet ar dažādām intensitātēm. Šo tēju paraugos varētu būt -OH grupas, kuras var redzēt, kā plašu, izkliedētu pīķi pie viļņa garuma 3100 – 3500 cm^{-1} . Kā arī tēju paraugos varētu būt kādas N-H grupas, kuras var redzēt kā pīķi pie 1600 cm^{-1} . Aromātiskie gredzeni arī ir novērojami pie 1400 – 1600 cm^{-1} .

3.4 PCA analīze spektrometrijas rezultātiem

Spektrometrijas rezultātu grafiskajām skaitļu vērtībām tika veikta PCA analīze, lai zāļu tēju paraugu rezultātus varētu vizuāli aplūkot un izdarīt secinājumus par kopīgo un atšķirīgo. PCA analīze tika veikta ar CAT programmu, kur tā automātiski, ievadot pareizos parametrus un datus, un veic grafisko attēlojumu. Tika izveidoti trīs dažādi PCA grafiki. Viens ir ar skaitliski neveiktu datu priekšapstrādi. Otrs ir, kur dati tika apstrādāti ar mērogošanas “autoscale” metodi

un trešajā grafikā ir izmantota mērogošanas “autoscale” un datu normalizēšana pret vidējo vērtību “meancentrer” datu priekšapstrādes metodes.



3.3.att. Spektroradiometrijas rezultātu PCA gan neapstrādātiem datiem, gan apstrādātiem datiem, izmantojot mērogošanas funkciju

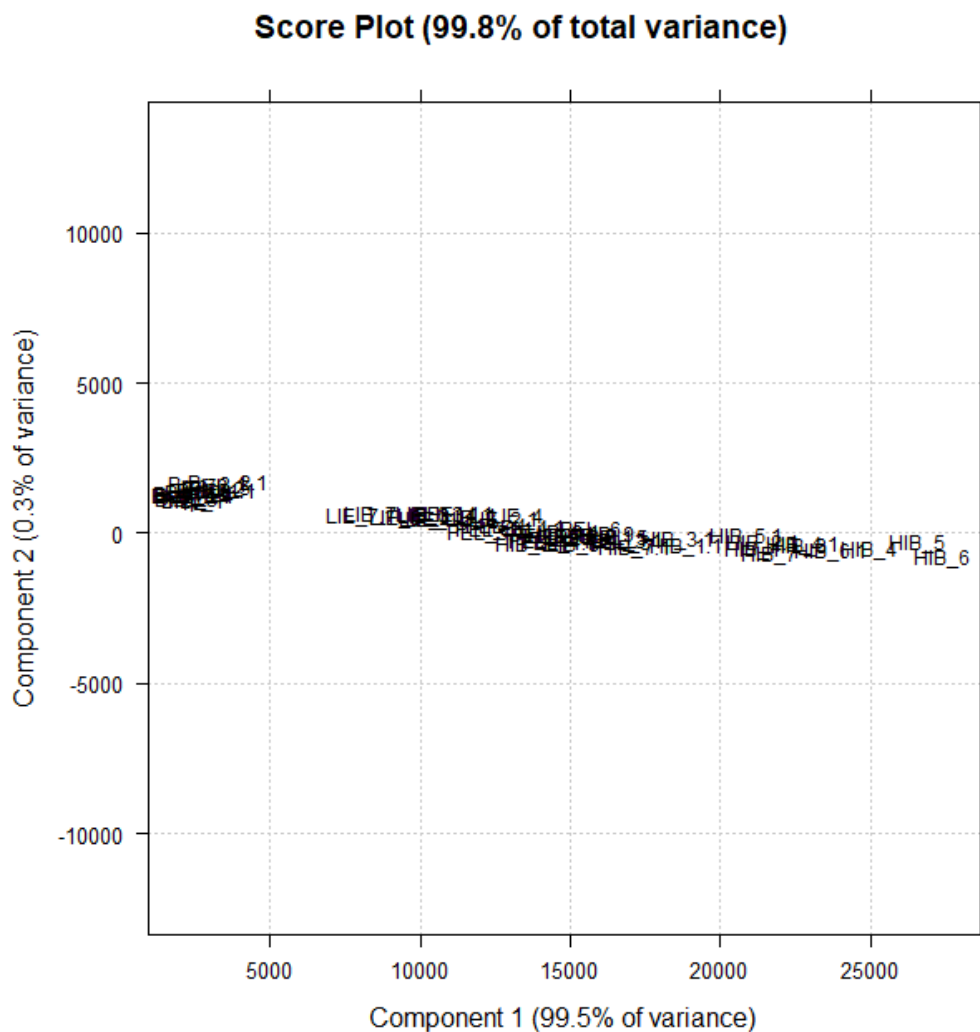
Kopējais zāļu tēju paraugu skaits, kuri tika analizēti ar spektroradiometrijas metodi ir 47 paraugi. Daži paraugi atkārtojās kā paralēlie mērījumi. Taču šeit tika izmērīti 23 dažādi kliņģerīšu, kumelīšu, liepziedu un karkādes tējas paraugi.

Kā var redzēt pēc 3.3 attēla, ka neapstrādāti un apstrādāti dati, izmantojot mērogošanas funkciju, ļoti neatšķirās šajos PCA grafikos. Taču, var redzēt, ka ir viena būtiska atšķirība apstrādātajā grafikā - apvilks ar dzeltenu riņķa līniju. Tas ir pēc datu apstrādes izveidojies liepziedu klāsteris, kurš ir atdalīts no lielā kliņģerīšu un kumelīšu klāsterā.

Lai varētu vēl kādas atšķirības vai kopīgās īpašības ieraudzīt spektroradiometrija datos, ir izveidots arī PCA grafiks, kurš tika apstrādāts gan ar mērogošanu, gan ar normalizēšanas metodēm. Šo grafiku var aplūkot 3.4. attēlā.

3.5 PCA analīze ICP-MS rezultātiem

Ar ICP-MS tika analizēti 28 dažādi tējas paraugi, kuru starpā bija komerciālās zāļu tējas no dažādām izcelsmes valstīm un reģioniem. Pirmajā pielikumā ir tēju un to sastāvdaļu apzīmējumu atšifrējumi attēloti. Iegūtos apstrādātos un neapstrādāto PCA grafikus var aplūkot 3.5 - 3.7 attēlos.

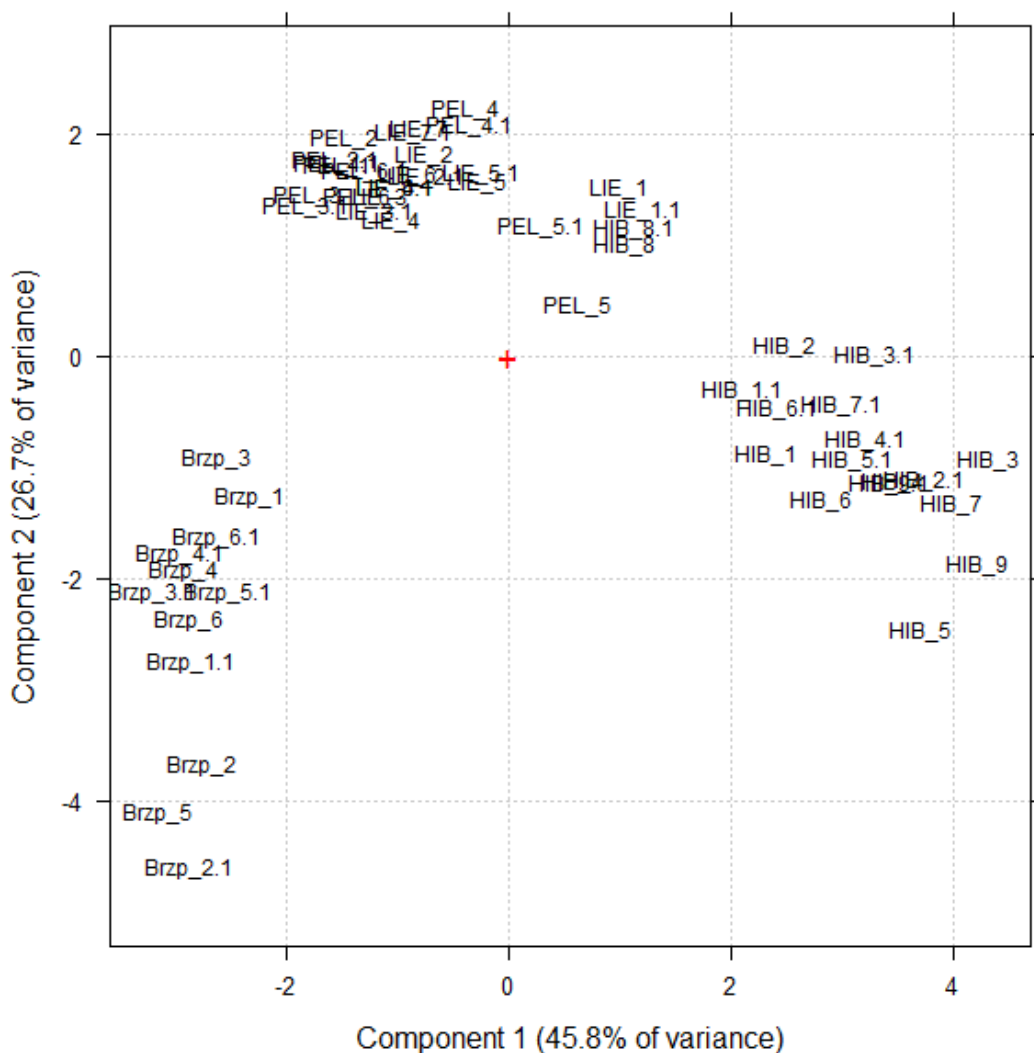


3.5.att. ICP-MS neapstrādātu rezultātu PCA grafiks

Tika analizēti 28 dažādi zāļu tējas paraugi, un kā to var redzēt pēc 3.5 grafika, ka neapstrādātu datu iegūtais PCA grafiks ir attēlots tā, ka paraugu atšķirības ir ļoti sarežģīti saskatīt, jo visi paraugi ir vienā horizontālā rindā attēloti pa visu kvadrātveida grafiku. Tāpēc, lai varētu saskatīt zāļu tēju paraugu kopīgās un atšķirīgās īpašības, ir jāveic datu priekšapstrāde, lai

nosaukumus, otrkārt, parāda, ka ir izveidojušies dažādi paraugu klāsteri. Šie paraugu klāsteri nav uzreiz saskatāmi, tos ir jāaplūko ciešāk, lai ieraudzītu. Kā var jau pēc 3.6 attēla redzēt, ir izveidojies viens bērzu pumpuru klāsteris, viens karkādes klāsteris, kā arī pelašķu un liepziedu klāsteris. Tomēr, lai rezultātus varētu vēl vairāk sadalīt pa klāsteriem, var veikt arī papildus datu apstrādi, piemēram, kā, izmantojot mērogošanas un normalizēšanas datu apstrādes funkcijas. Šādu PCA grafiku var aplūkot 3.7 attēlā.

Score Plot (72.5% of total variance)



3.7.att. ICP-MS rezultātu PCA grafiks, izmantojot datu mērogošanas un normalizēšanas priekšapstrādes

Šajā 3.7 attēlā var redzēt, ka ir izveidojušies acīmredzami klāsteri zāļu tēju paraugiem, kas ir bērzu pumpuru klāsteris kreisajā stūrī, karkādes klāsteris labajā malā, un pelašķu un liepziedu kopīgais klāsteris grafika augšdaļā. Salīdzinot 3.5 – 3.7 attēlus, var spriest, ka ICP-MS datiem visveiksmīgāk ir izmantot datu priekšapstrādi “autoscale” un “meancentrer”, lai izveidotu pēc iespējas detalizētāku PCA grafiku.

Karkādes tēja ir izveidojusi savu klāsteri no pārējo tēju paraugiem. Šo varētu skaidrot ar tējas izcelsmi, ka tās saknes ir Āfrika un Centrālāzijas valstis ⁶⁻⁸. Kā arī to var redzēt pēc 1. pielikuma, ka šo analizēto karkādes tējas paraugu izcelsmes valstis un reģioni ir tieši Āfrika un Centrālāzija. Taču, šajā PCA analīzē var ieraudzīt vienu karkādes tējas paraugu, kurš ir ļoti tuvu pie pelašķu un liepziedu klāsterā. Šis karkādes tējas paraugs ir no ražotāja “Možums”. Kā arī šī tēja ir beramā nevis maisiņos nopērkama, jo maisiņu karkādes “Možums” paraugs nav izgājis ārā no savas tējas klāsterā. Šo varētu izskaidrot ar to, ka tējas izcelsmes valsts ir nezināma, un, iespējams, tai ir līdzīga izcelsmes vieta kā pelašķu tējai no “RFF” ražotāja un arī liepziedu tējai no tā paša “RFF” ražotāja. Kā arī “RFF” tējām nav norādīta izcelsmes valsts un reģions.

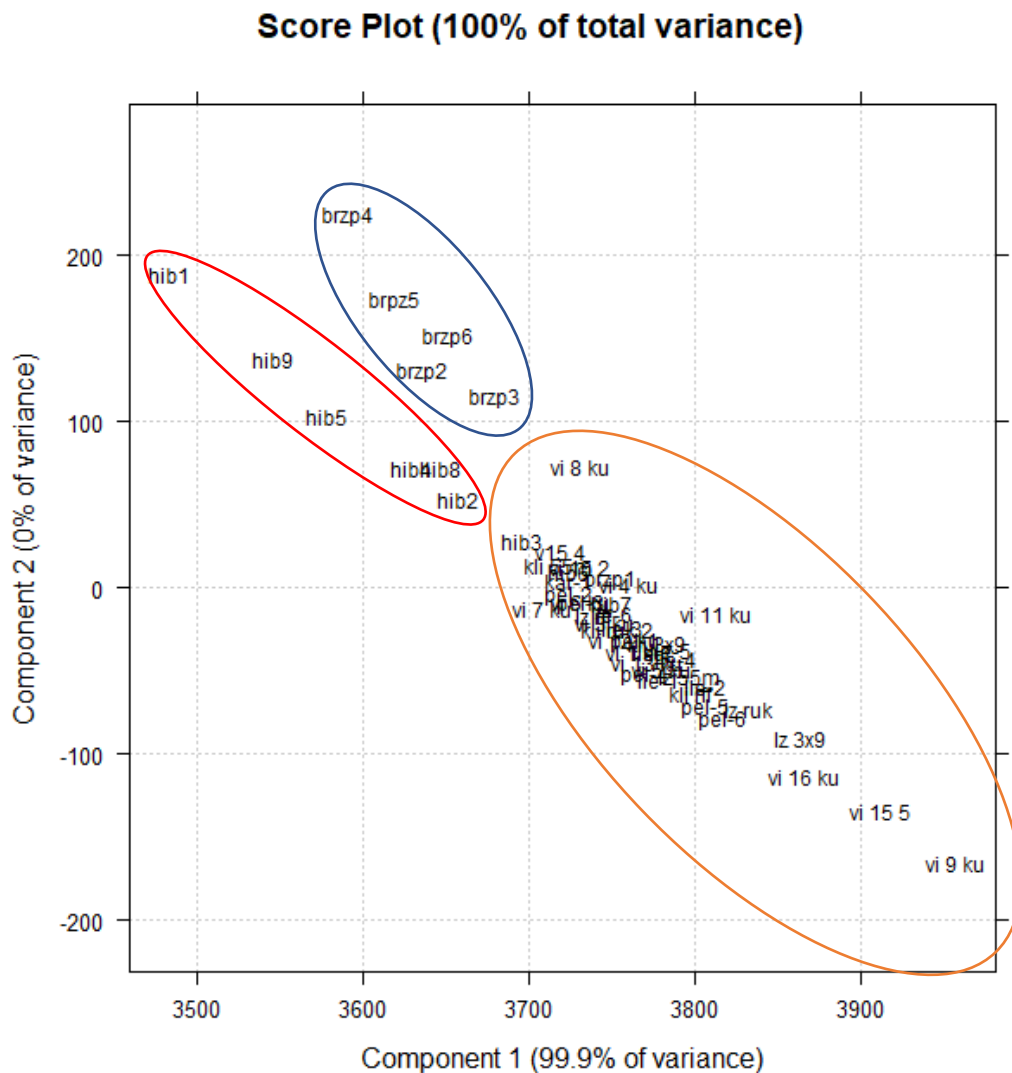
Bērzu pumpuru zāļu tēja ir izveidojusi savu atsevišķu klāsteri, kurā neviens cits paraugs nav pat tuvu vai arī pārklājies pāri. Visiem ICP-MS apstrādātajiem paraugiem tika veikti divi paralēlie mērījumi, un var redzēt, ka, piemēram, apzīmējums BRZP_2 un BRZP_2.1 nedaudz ir izgājis no pārējiem paraugiem. Šis tējas paraugs ir no ražotāja “Alsu”, kuras izcelsmes valsts ir Krievija. Blakus šiem paraugiem ir arī BRZP_5 paraugs, kurš ir no “Vitaideal Vegan” ražotāja, un šīs tējas izcelsmes valsts nav zināma. Šiem trijiem nosauktajiem paraugiem ir lielāks kālija saturs sastāvā, to var aplūkot 1. pielikumā. Tāpēc šie bērzu pumpuru paraugi ir nedaudz tālāk no pārējiem bērzu pumpuru tējas paraugiem šajā klāsterī.

Pelašķi un liepziedi ir izveidojuši vienu kopīgu klāsteri. Neskatoties uz to, ka liepziedi aug kokos un pelašķi aug pļavās, tiem abiem ir kopīga īpašības. Abu šo zāļu tējas paraugu galvenais izcelsmes reģions ir Eiropa ^{4, 20}. Piemēram, nereti kā zāļu tējas maisījumu izmanto liepziedu un pelašķu kombināciju ⁶⁰. Kā to var redzēt pēc 1. pielikuma mikro un makroelementu skaitliskajiem rezultātiem, pelašķiem un liepziediem ir ļoti līdzīgas skaitliskās vērtības. Piemēram, pēc literatūras datiem, pelašķiem kālija saturs svārstās apmēram 12000 – 28000 mg/kg ²³⁻²⁵, un liepziediem kālija saturs literatūrā nebija pieejams, taču eksperimentālie rezultāti gan pelašķiem, gan liepziediem

kālija saturā ir 8000 – 16000 mg/kg. Kā arī citu elementu skaitliskās vērtības pelašķiem un liepziediem ir ļoti līdzīgas.

3.6 PCA analīze FTIR datiem

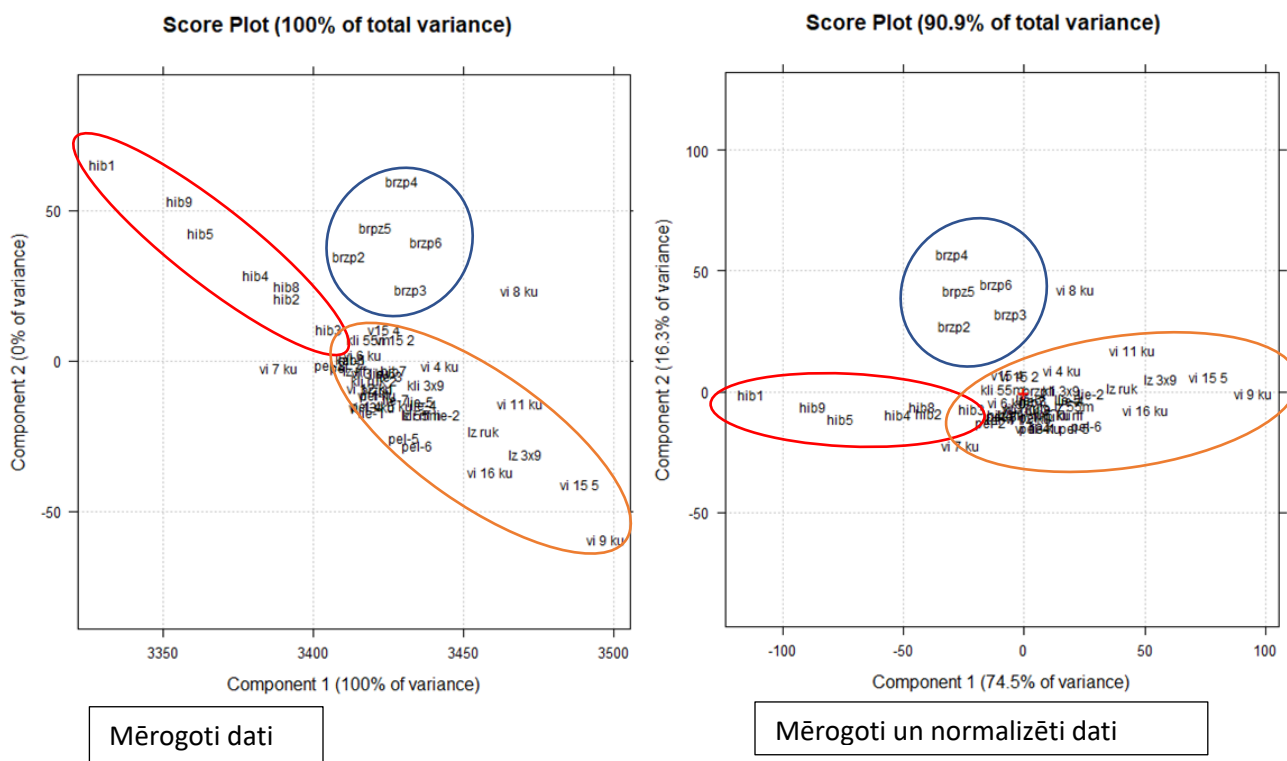
Kopā tika veikta 52 paraugu analīze. Tāpat kā ar spektrometriju un ICP-MS datiem, tika veikta neapstrādātu datu analīze un arī apstrādātu datu analīze, izmantojot datu mērogošanu, kā arī un mērogošanas un normalizēšanas kombināciju.



3.8.att. FTIR neapstrādātu datu PCA analīze

Ļoti līdzīgi kā ar ICP-MS datiem, neapstrādātie FTIR dati ir novietoti līnijveidā, bet šeit tā nav horizontāla, bet gan slīpa un dati nav tik cieši viens pie otra, ka var jau uzreiz redzēt dažus klāsterus.

Ar zilās krāsas riņķa līniju ir apvilkti bērzu pumpuru tējas paraugi. Tie nav pilnīgi visi bērzu pumpuru tējas paraugi, bet neliela daļa tikai. Ar sarkano riņķa līniju ir apvikta daļa no karkādes tējas paraugiem. Tāpat kā ar bērzu pumpuru tēju, pārējie paraugi noteikti atrodas tajā klāsterī, kurš ir apvilkts ar oranžu riņķa līniju. Tā kā šis oranžais klāsteris ir milzīgs un tajā īsti nevar saskatīt, kādi paraugi atrodas, tāpēc ir jāveic paraugu priekšapstrāde, lai varētu saskatīt, kas tējas paraugiem ir kopīgs un atšķirīgs.



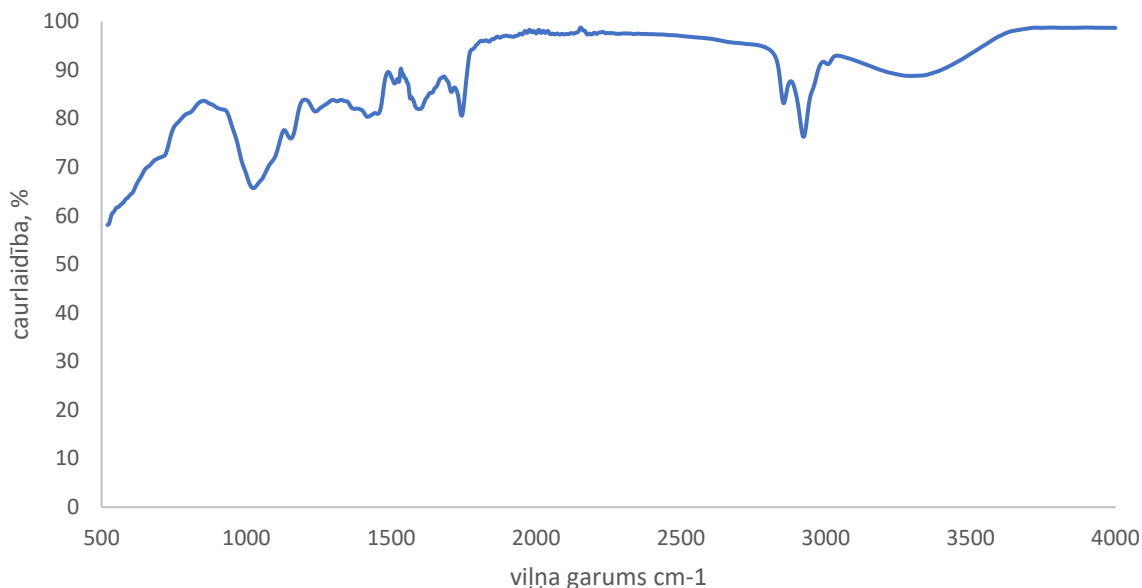
3.9.att. FTIR rezultātu PCA grafiki gan tikai ar mērogošanas funkciju, gan arī ar mērogošanas un normalizēšanas kombināciju

Abi šie apstrādātie FTIR rezultātu PCA grafiki ir vienādi klāsteru ziņā. Vienīgā atšķirība starp šiem abiem grafikiem ir tāda, ka grafiks, kurā ir izmantota tikai mērogošanas funkcija, ir slīps, bet grafiks, kurā tika izmantota mērogošanas un normalizēšanas kombināciju funkcija,

grafiks ir horizontāls un centrēts. Tāpēc šajā FTIR datu gadījumā nav svarīgi, kādu datu apstrādes metode tiek izmantota.

Tā kā visi 52 FTIR spektri ir līdzīgi, tikai to intensitātes dažiem paraugiem atšķiras, var izskaidrot, kāpēc ir izveidojies arī pēc datu apstrādes tik liels klāsteris, kurš ir apvilīts ar oranžo riņķa līniju. Tajā atrodas liepziedi, kumelītes, karkāde, kliņģerītes un nedaudz arī karkādes paraugi, kuri neiekļāvās atsevišķajā karkādes klāsterī.

Visos trijos FTIR PCA grafikos izceļas viens tējas paraugs, kas ir ar apzīmējumu “vi 8 ku” un šis tējas paraugs ir kumelīšu tēja no veikala “Rimi”. Tieši šim zāļu tējas paraugam iegūtais FTIR grafiks ir ar visvājāko absorbciju, ja to salīdzina ar pārējiem tējas FTIR absorbcijas grafikiem. To var aplūkot 3.10 attēlā.

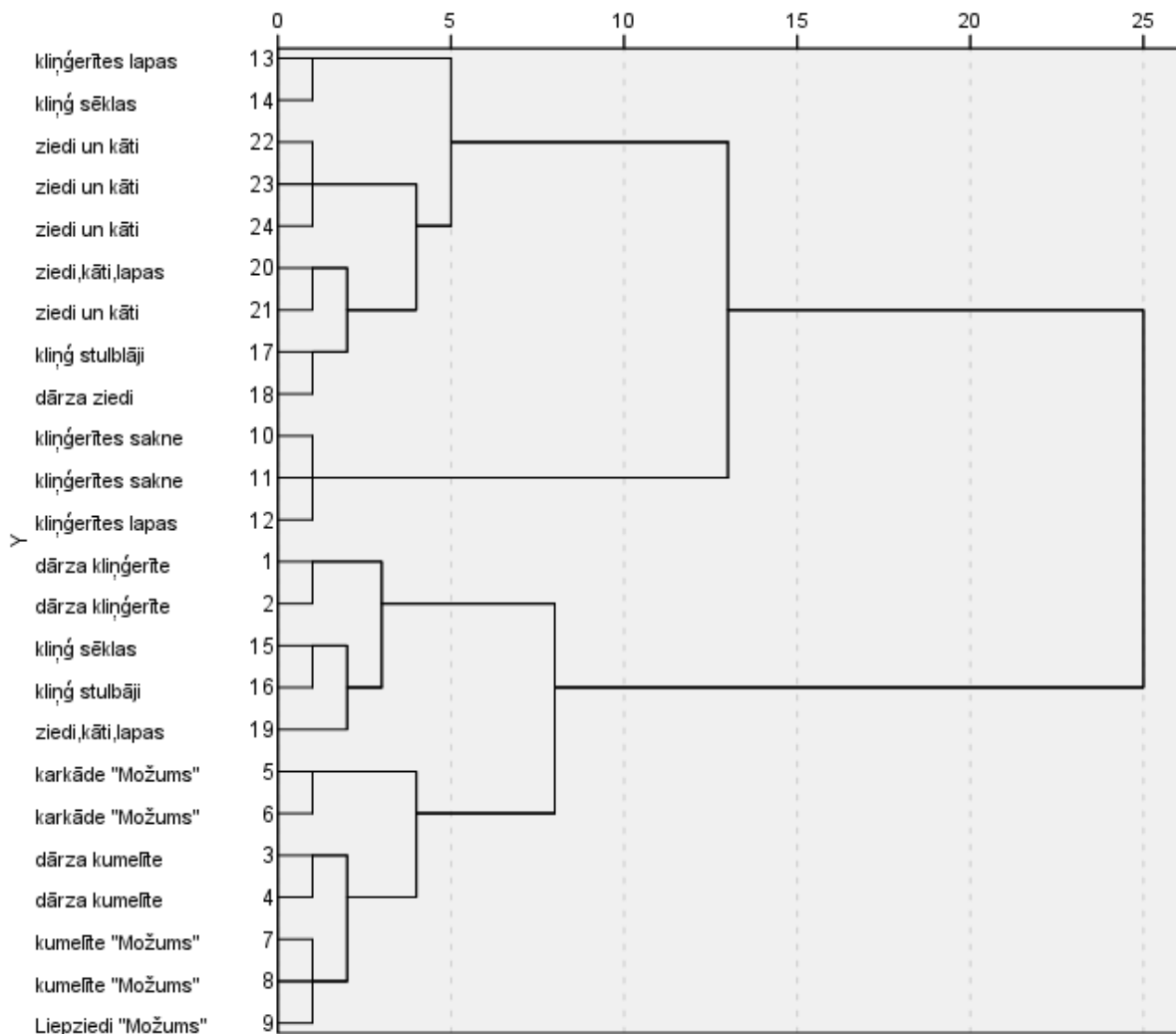


3.10.att.Kumelīšu tējas “Rimi” FTIR grafiks

Šādu rezultātu var skaidrot ar diviem apgalvojumiem. Iespējams, tēja ir nekvalitatīva, vai arī ir pieļauta mērījumu kļūda.

3.5 Varda klāsteru metode ICP-MS rezultātiem

Ne tikai PCA izmanto, lai analizētu datus, bet arī izmanto kādas citas statistiskās datu analīzes, piemēram, kā Varda klāsteru metode. Tieši tāpat kā ar PCA, Varda klāsteru metode tika veikta ar datu apstrādes programmu SPSS, kur, var veiksmīgi iegūt Varda dendrogrammu ⁵⁷.



3.11.att. ICP-MS rezultātu Varda dendrogramma

Pēc Varda dendrogrammas var redzēt, ka ir divi lieli klāsteri, kurus var sadalīt vairākās apakšgrupās ar klāsteriem, un kuru apakšgrupas arī vēl vairāk var sadalīt.

Viens no šiem lielajiem klāsteriem ir no augšas ejot uz leju no 13. līdz 11. paraugam, kuri pārsvarā ir dažādas kliņģerītes sastāvdaļas un to maisījumi dažādās proporcijās. Kā arī šajā klāsterī ir apakšklāsteri, viens no tiem ir kliņģerītes saknes un lapas. Šie paraugi bija arī labi redzami

atsevišķi no pārējiem paraugiem PCA analīzē. Kliņģerītes lapas, sēklas, stublāji un šo sastāvdaļu maisījumi iekļaujas otrā apakšklāsterī. Kaut gan šajā klāsterī arī iekļaujas viens kliņģerītes ziedlapiņu paraugs. Pēc literatūras datiem, kliņģerīšu lapās ir lielāks mikro un makroelementu sastāvs nekā ziedlapiņās, kā arī stublāju un sēklu sastāvs atšķiras no ziedlapiņu sastāva⁶¹. Šo pašu novērojumu var redzēt praktiski nomērītajos datos, ka, piemēram, nātrija saturs šajos stublāju, lapu un ziedu maisījumos kā arī atsevišķajās sastāvdaļās ir krietni lielāks nekā tikai ziedlapiņās. Parasti jau patērētāji vēlās lietot tēju, kurā ir tikai ziedlapiņas nevis stublāji, lapas un saknes, taču tieši šajās auga sastāvdaļās mikro un makroelementu sastāvs un to koncentrācijas ir ļoti bagātas.

Otrs lielais klāsteris, kurš ir šajā dendogrammā ir, no augšas un leju ejot no 1. līdz 9. paraugam, kuri ir pārsvarā komerciāli nopērkamās tējas, mazdārziņā ievāktās tēju ziedlapiņas un viens kliņģerīšu sēklu paraugs, viens kliņģerīšu stublāju paraugs un viens kliņģerīšu sastāvdaļu maisījums. Tieši šis kliņģerīšu sastāvdaļu miksējums bija vistuvāk atrodamais komponentns PCA analīzes grafikā pie komerciālajām un mazdārziņa tējām.

Arī šajā lielajā klāsterī ir apakšklāsteri, viens no tiem ir tieši kliņģerīšu tēja un tās sastāvdaļas, un otrs apakšklāsteris ir kumelišu, liepziedu un karkādes tēja. Šo trīs dažādo tēju apakšklāsteris iedalās vēl smalkākos klāsteros, kuri ir vienkārši karkādes tēja, mazdārziņā ievāktās kumelišu ziedlapiņas un komerciāli nopērkamās “Možums” liepziedu un kumelišu tējas.

Karkādes tēja sava sastāva ziņā parasti atšķiras no kumelišu, liepziedu un kliņģerīšu tējas, jo tās botāniskais sastāvs nav no asteru dzimtes, bet, tā kā šis karkādes tējas paraugs ir no viena un tā paša ražotāja “Možums”, tāpēc šoreiz karkādes tējai nav savs liels klāsteris, bet gan tā iekļaujas ar pārējām zāļu tējām.

Mazdārziņā ievāktā kumelišu tēja arī iekļaujas šajā apakšklāsterī, kurā ir pārsvarā tikai “Možums” ražotās tējas. Taču skaitliskās mikro un makroelementu vērtības ir atšķirīgas no “Možums” tējām, piemēram, kālija koncentrācija ir krietni lielāka dārzā ievāktajai kumelišu tējai nekā veikalā nopērkamajai tējai. Cinks un fosfors ir par trim reizēm vairāk nekā visām “Možums” tējām. Taču pārējie mikro un makroelementi šajās tējās ir līdzīgi. Protams, neviens paraugs nebūs identiski vienāds, katram ir savas atšķirības tā sastāva ziņā, un mazdārziņā ievāktās kumelišu ziedlapiņas, izrādās, ir līdzīgas ar komerciālajām tējām. Tādējādi var spriest, ka nav lielas būtiskas atšķirības no ražotāja “Možums” tējas un dārzā ievāktās tējas.

SECINĀJUMI

1. Principiālo komponentu analīzes (PCA) metode ļauj vizualizēt un uzskatāmi attēlot cilvēkam uztveramā veidā (divās vai trijās dimensijas) datus, kas iegūti no liela skaita mainīgo parametru (periodiskās sistēmas elementi un spektrometrisko mērījumu diapazons) mērījumiem.
2. Veicot FTIR mērījumu datu apstrādi ar PCA metodi, netika novērota būtiska atšķirība starp datiem, kuriem veikta priekšapstrāde (mērogošana un normalizēšana pret vidējo vērtību).
3. Apstrādājot ICP-MS mērījumu datus ar PCA metodi katram paraugu veidam (liepziedi, karkāde, bērzu pumpuri, pelašķi) izveidojās klasteri, kas ir atšķirami viens no otra pēc pirmās komponentes un ir novērojama dažu grupu pārklāšanās otrajā komponentē, taču ir novērojama arī atšķirības vienas grupas ietvaros (Bērzu pumpuri), kas būtu skaidrojama ar bērzu pumpuru atšķirīgo botānisko uzbūvi pumpuriem.
4. Apstrādājot FTIR mērījumu datus ar PCA metodi izveidojās trīs lielas klasteru grupas (karkāde, bērzu pumpuri, pārējie zāļu tēju paraugi kā liepziedi, kumelīte, kliņģerīte un pelašķi), kas savā starpā atšķirās ar ģeogrāfisko izcelsmi un elementu sastāvu.
5. Apstrādājot spektroradiometrijas mērījumu datus ar PCA metodi izveidojās trīs lielas klasteru grupas (karkāde, kumelīte, un liepziedi un kliņģerīte kopā), kas savā starpā atšķirās ar parauga krāsu un botānisko uzbūvi.
6. Pielietojot datu priekšapstrādi spektroradiometrijas datiem (mērogošana) iegūtajā PCA grafikā tika izdalīta vēl ceturrtā grupa (liepziedi), kas no pārējiem klasteriem atšķirās ar to, ka liepziedi tiek iegūti no kokiem.
7. Pielietojot Varda diagrammu analizētie paraugi uzskatāmi sadalās šādās grupās – liepziedi, kumelītes, kliņģerītes un kliņģerīšu sastāvdaļas kā lapas un stumbri.

PATEICĪBA

Izsaku pateicību Latvijas Lauksaimniecības Universitātes Augsnes un augu zinātņu institūta profesorei Dr.Biol. Inai Alsiņai par iespēju veikt kursa darbā pētīto paraudziņu spektrometriskos mērījumus!

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- (1) Brangule, A.; Šukele, R.; Bandere, D. Herbal Medicine Characterization Perspectives Using Advanced FTIR Sample Techniques – Diffuse Reflectance (DRIFT) and Photoacoustic Spectroscopy (PAS). *Front. Plant Sci.* **2020**, *11*. DOI: 10.3389/fpls.2020.00356.
- (2) Acaroz, U.; Arslan-Acaroz, D.; Ince, S. A Wide Perspective on Nutrients in Beverages. In *Nutrients in Beverages*; Elsevier, 2019; pp 1–39. DOI: 10.1016/B978-0-12-816842-4.00001-0.
- (3) Han, Q.; Mihara, S.; Hashimoto, K.; Fujino, T. Optimization of Tea Sample Preparation Methods for ICP-MS and Application to Verification of Chinese Tea Authenticity. *Food Sci. Technol. Res.* **2014**, *20*, 1109–1119. DOI: 10.3136/fstr.20.1109.
- (4) Czerwińska, M. E.; Dudek, M. K.; Pawłowska, K. A.; Prus, A.; Ziaja, M.; Granica, S. The influence of procyanidins isolated from small-leaved lime flowers (*Tilia cordata* Mill.) on human neutrophils. *Fitoterapia* **2018**, *127*, 115–122. DOI: 10.1016/j.fitote.2018.02.018.
- (5) Tomašević, M.; Aničić, M.; Jovanović, L.; Perić-Grujić, A.; Ristić, M. Deciduous tree leaves in trace elements biomonitoring: A contribution to methodology. *Ecol. Indic.* **2011**, *11*, 1689–1695. DOI: 10.1016/j.ecolind.2011.04.017.
- (6) Da-Costa-Rocha, I.; Bonnlaender, B.; Sievers, H.; Pischel, I.; Heinrich, M. Hibiscus sabdariffa L. – A phytochemical and pharmacological review. *Food Chem.* **2014**, *165*, 424–443. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.05.002.
- (7) Hopkins, A. L.; Lamm, M. G.; Funk, J. L.; Ritenbaugh, C. Hibiscus sabdariffa L. in the treatment of hypertension and hyperlipidemia: A comprehensive review of animal and human studies. *Fitoterapia* **2013**, *85*, 84–94. DOI: 10.1016/j.fitote.2013.01.003.
- (8) Khan, M. Nutritional and Health Importance of Hibiscus Sabdariffa: A Review and Indication for Research Needs. *J. Nutr. Heal. Food Eng.* **2017**, *6*. DOI: 10.15406/jnhfe.2017.06.00212.
- (9) Carvajal-Zarrabal, O.; Barradas-Dermitz, D. M.; Orta-Flores, Z.; Hayward-Jones, P. M.;

- Nolasco-Hipolito Cirilo; Aguilar-Uscanga Ma. Guadalupe; Miranda-Medina Anilú. Hibiscus sabdariffa L., roselle calyx, from ethnobotany to pharmacology. *J. Exp. Pharmacol.* **2012**, 25. DOI: 10.2147/JEP.S27974.
- (10) Anel, T. C.; Thokchom, R.; Subapriya, M. S.; Thokchom, J.; Singh, S. S. Hibiscus sabdariffa -A natural micro nutrient source. *Int. J. Adv. Res. Biol. Sci. Int. J. Adv. Res. Biol. Sci.* **2016**, 3, 243–248. DOI: 1.15/ijarbs-2016-3-4-33.
- (11) Mežaka, I.; Kronberga, A.; Nakurte, I.; Taškova, I.; Jakovels, D.; Primavera, A. Genetic, chemical and morphological variability of chamomile (*Chamomilla recutita* L.) populations of Latvia. *Ind. Crops Prod.* **2020**, 154, 112614. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112614.
- (12) Gupta. Chamomile: A herbal medicine of the past with a bright future (Review). *Mol. Med. Rep.* **2010**, 3. DOI: 10.3892/mmr.2010.377.
- (13) Szőke, É.; Máday, E.; Szentmihályi, K.; Then, M.; Szőke, É. Mineral element content of chamomile. *Acta Aliment.* **2000**, 29, 51–57. DOI: 10.1556/AAlim.29.2000.1.5.
- (14) Petrovic, S.; Savic, S.; Dimitrijevic, M.; Petronijevic, Z. The determination of macro and microelements in chamomile teas (*Matricaria chamomilla* L.). *Adv. Technol.* **2015**, 4, 37–42. DOI: 10.5937/savteh1502037P.
- (15) Ashwlayan, V. D.; Kumar, A.; Verma, M.; Garg, V. K.; Gupta, S. Therapeutic Potential of *Calendula officinalis*. *Pharm. Pharmacol. Int. J.* **2018**, 6. DOI: 10.15406/ppij.2018.06.00171.
- (16) Gogoasa, I.; Violeta, J.; Maria, A. L.; Ariana, V.; Maria, R.; Alda, S.; Claudia, S.; Maria, B. D.; Gergen, I. Mineral Content of Some Medicinal Herbs. *J. Hortic. For. Biotechnol.* **2013**, 17, 65–67.
- (17) Nema, N. K.; Maity, N.; Sarkar, B. K.; Mukherjee, P. K. Determination of trace and heavy metals in some commonly used medicinal herbs in Ayurveda. *Toxicol. Ind. Health* **2014**, 30, 964–968. DOI: 10.1177/0748233712468015.
- (18) Francisconi, L.; Gonçalves, R.; Da Silva, P. Determination of essential elements in herbal extracts by neutron activation analysis. *Int. Nucl. Atl. Conf.* **2013**, 12.

- (19) Razic, S.; Kuntic, V. Diverse Elements in Herbal Tea Products Consumed in Serbia Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Int. J. Food Prop.* **2013**, *16*, 1–8. DOI: 10.1080/10942912.2010.526273.
- (20) Shah, R.; Peethambaran, B. Anti-inflammatory and Anti-microbial Properties of *Achillea millefolium* in Acne Treatment. In *Immunity and Inflammation in Health and Disease*; Elsevier, 2018; pp 241–248. DOI: 10.1016/B978-0-12-805417-8.00019-6.
- (21) Asteraceae. In *Meyler's Side Effects of Drugs*; Elsevier, 2016; pp 729–734. DOI: 10.1016/B978-0-444-53717-1.00335-8.
- (22) Ijaz, F.; Nawaz, H.; Hanif, M. A.; Ferreira, P. M. P. Yarrow. In *Medicinal Plants of South Asia*; Elsevier, 2020; pp 685–697. DOI: 10.1016/B978-0-08-102659-5.00050-1.
- (23) Dias, M. I.; Morales, P.; Barreira, J. C. M.; Oliveira, M. B. P. P.; Sánchez-Mata, M. C.; Ferreira, I. C. F. R. Minerals and Vitamin B9 in dried plants vs. infusions: Assessing absorption dynamics of minerals by membrane dialysis tandem in vitro digestion. *Food Biosci.* **2016**, *13*, 9–14. DOI: 10.1016/j.fbio.2015.11.004.
- (24) Syso, A. I.; Syromlya, T. I.; Myadelets, M. A.; Cherevko, A. S. Ecological and biogeochemical assessment of elemental and biochemical composition of the vegetation of anthropogenically disturbed ecosystems (based on the example of *Achillea millefolium* L.). *Contemp. Probl. Ecol.* **2016**, *9*, 643–651. DOI: 10.1134/S1995425516050164.
- (25) Alberski, J.; Grzegorzczak, S.; Kozikowski, A.; Olszewska, M. Habitat occurrence and nutrition value of *achillea millefolium* L. in grasslands. *J. Elem.* **2009**, *14*, 429–436. DOI: 10.5601/jelem.2009.14.3.01.
- (26) Isidorov, V.; Szoka, Ł.; Nazaruk, J. Cytotoxicity of white birch bud extracts: Perspectives for therapy of tumours. *PLoS One* **2018**, *13*, e0201949. DOI: 10.1371/journal.pone.0201949.
- (27) Vladimirov, M.; Nikolić, V.; Stanojević, L.; Nikolić, L.; Tačić, A. Common birch (*Betula pendula* Roth.): Chemical composition and biological activity of isolates. *Adv. Technol.* **2019**, *8*, 65–77. DOI: 10.5937/SavTeh1901065V.
- (28) Kosiorek, M.; Modrzewska, B.; Wyszowski, M. Levels of selected trace elements in

- Scots pine (*Pinus sylvestris* L.), silver birch (*Betula pendula* L.), and Norway maple (*Acer platanoides* L.) in an urbanized environment. *Environ. Monit. Assess.* **2016**, *188*, 598. DOI: 10.1007/s10661-016-5600-0.
- (29) Ozolinčius, R.; Bareika, V.; Rubinskiėnė, M.; Viškelis, P.; Mažeika, R.; Staugaitis, G. Chemical composition of silver birch (*Betula pendula* roth.) and downy birch (*Betula pubescens* ehrh.) sap. *Balt. For.* **2016**, *22*, 222–229.
- (30) 31.1A: Plant Nutrition.
[https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3A_General_Biology_\(Boundless\)/31%3A_Soil_and_Plant_Nutrition/31.1%3A_Nutritional_Requirements_of_Plants/31.1A%3A_Plant_Nutrition](https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3A_General_Biology_(Boundless)/31%3A_Soil_and_Plant_Nutrition/31.1%3A_Nutritional_Requirements_of_Plants/31.1A%3A_Plant_Nutrition). (skatīts 08.06.2020).
- (31) 31.1C: Essential Nutrients for Plants.
[https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3A_General_Biology_\(Boundless\)/31%3A_Soil_and_Plant_Nutrition/31.1%3A_Nutritional_Requirements_of_Plants/31.1C%3A_Essential_Nutrients_for_Plants](https://bio.libretexts.org/Bookshelves/Introductory_and_General_Biology/Book%3A_General_Biology_(Boundless)/31%3A_Soil_and_Plant_Nutrition/31.1%3A_Nutritional_Requirements_of_Plants/31.1C%3A_Essential_Nutrients_for_Plants). (skatīts 08.06.2020).
- (32) Nieder, R.; Benbi, D. K.; Reichl, F. X. Microelements and Their Role in Human Health. In *Soil Components and Human Health*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2018; pp 317–374. DOI: 10.1007/978-94-024-1222-2_7.
- (33) Muller, E. I.; Muller, C. C.; Souza, J. P.; Muller, A. L. H.; Enders, M. S. P.; Doneda, M.; Frohlich, A. C.; Iop, G. D.; Anschau, K. F. Green microwave-assisted wet digestion method of carbohydrate-rich foods with hydrogen peroxide using single reaction chamber and further elemental determination using ICP-OES and ICP-MS. *Microchem. J.* **2017**, *134*, 257–261. DOI: 10.1016/j.microc.2017.06.012.
- (34) Matusiewicz, H. Wet digestion methods; 2003; pp 193–233. DOI: 10.1016/S0166-526X(03)41006-4.
- (35) Nóbrega, J. A.; Pirola, C.; Fialho, L. L.; Rota, G.; de Campos Jordão, C. E. K. M. A.; Pollo, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? *Talanta* **2012**, *98*, 272–276. DOI: 10.1016/j.talanta.2012.06.079.
- (36) Wang, L.; Yu, X. L. A method measuring semantic relatedness for concepts in ontology

- base. *Fourth Int. Conf. Inf. Technol. Appl. ICITA 2007* **2007**, 349–354.
- (37) Shaltout, A. A.; Abdel-Aal, M. S.; Welz, B.; Castilho, I. N. B. Determination of Cd, Cu, Ni, and Pb in Black Tea from Saudi Arabia using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry after Microwave-Assisted Acid Digestion. *Anal. Lett.* **2013**, *46*, 2089–2100. DOI: 10.1080/00032719.2013.784918.
- (38) Nageswaran, G.; Choudhary, Y. S.; Jagannathan, S. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Spectrosc. Methods Nanomater. Charact.* **2017**, *2*, 163–194. DOI: 10.1016/B978-0-323-46140-5.00008-X.
- (39) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. The easy guide to: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Princ. Instrum. Anal.* **2007**, No. December, 1–11. DOI: 10.1088/0957-4484/24/4/045303.
- (40) P.L. King, M.S. Ramsey, P.F. McMillan, G. S. LABORATORY FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY METHODS FOR GEOLOGIC SAMPLES. **2004**. DOI: 10.1109/IGARSS.2003.1293752.
- (41) Gaffney, J. S.; Marley, N. A.; Jones, D. E. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In *Characterization of Materials*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2012. DOI: 10.1002/0471266965.com107.pub2.
- (42) Döhlemann, C.; Ellert, A.; Güntner, M.; Durner, J.; Gockerell, N.; Memer, E.; Vogeser, M. Infrarotspektroskopie von alten Harnsteinen aus den Votivgaben der Wallfahrtskirche Grafrath. *Urol. - Ausgabe A* **2011**, *50*, 466–476. DOI: 10.1007/s00120-011-2505-y.
- (43) Al-Holy, M. A.; Lin, M.; Cavinato, A. G.; Rasco, B. A. The use of Fourier transform infrared spectroscopy to differentiate *Escherichia coli* O157:H7 from other bacteria inoculated into apple juice. *Food Microbiol.* **2006**, *23*, 162–168. DOI: 10.1016/j.fm.2005.01.017.
- (44) Mezzetti, A.; Leibl, W. Time-resolved infrared spectroscopy in the study of photosynthetic systems. *Photosynth. Res.* **2017**, *131*, 121–144. DOI: 10.1007/s11120-016-0305-3.
- (45) Sivakumar, S.; Prasad Khatiwada, C.; Sivasubramanian, J.; Jini, P.; Prabu, N.;

- Venkateson, A.; Soundararajan, P. FT-IR study of green tea leaves and their diseases of Arunachal Pradesh, North East, India. *Pharm. Chem. J.* **2014**, *1*, 17–24.
- (46) Hagen, J. B. Radio spectrometry. In *Radio-Frequency Electronics*; Cambridge University Press: Cambridge, 2009; pp 375–389. DOI: 10.1017/CBO9780511626951.028.
- (47) Seidlitz, H. K.; Thiel, S.; Krins, A.; Mayer, H. Solar radiation at the Earth's surface; 2001; pp 705–738. DOI: 10.1016/S1568-461X(01)80071-5.
- (48) Partridge, M.; Jabri, M. Robust principal component analysis. *Neural Networks Signal Process. - Proc. IEEE Work.* **2000**, *1*, 289–298. DOI: 10.1201/b20190-2.
- (49) Pfeifer, S. Combining Pca Analysis and Artificial Neural Networks in Modelling Entrepreneurial Intentions of Students. *Croat. Oper. Res. Rev.* **2013**, *4*, 306–317.
- (50) Oliveri, P.; Malegori, C.; Simonetti, R.; Casale, M. The impact of signal pre-processing on the final interpretation of analytical outcomes – A tutorial. *Anal. Chim. Acta* **2019**, *1058*, 9–17. DOI: 10.1016/j.aca.2018.10.055.
- (51) Petersen, L.; Minkkinen, P.; Esbensen, K. H. Representative sampling for reliable data analysis: Theory of Sampling. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2005**, *77*, 261–277. DOI: 10.1016/j.chemolab.2004.09.013.
- (52) Leardi, R. Experimental design in chemistry: A tutorial. *Anal. Chim. Acta* **2009**, *652*, 161–172. DOI: 10.1016/j.aca.2009.06.015.
- (53) Giovenzana, V.; Beghi, R.; Malegori, C.; Civelli, R.; Guidetti, R. Wavelength Selection with a View to a Simplified Handheld Optical System to Estimate Grape Ripeness. *Am. J. Enol. Vitic.* **2014**, *65*, 117–123. DOI: 10.5344/ajev.2013.13024.
- (54) Yu, F.; Qiu, F.; Meza, J. Design and Statistical Analysis of Mass-Spectrometry-Based Quantitative Proteomics Data. In *Proteomic Profiling and Analytical Chemistry*; Elsevier, 2016; pp 211–237. DOI: 10.1016/B978-0-444-63688-1.00012-4.
- (55) Murtagh, F.; Legendre, P. Ward's Hierarchical Clustering Method: Clustering Criterion and Agglomerative Algorithm. **2011**, No. November 2011. DOI: 10.1007/s00357-014-9161-z.

- (56) Murtagh, F.; Legendre, P. Ward's Hierarchical Agglomerative Clustering Method: Which Algorithms Implement Ward's Criterion? *J. Classif.* **2014**, *31*, 274–295. DOI: 10.1007/s00357-014-9161-z.
- (57) Agglomerative Hierarchical Clustering. <https://www.xlstat.com/en/solutions/features/agglomerative-hierarchical-clustering-ahc>. (skatīts 12.01.2021).
- (58) Tullis, T.; Albert, B. Special Topics. In *Measuring the User Experience*; Elsevier, 2013; pp 209–236. DOI: 10.1016/B978-0-12-415781-1.00009-1.
- (59) Conduct and Interpret a Cluster Analysis. <https://www.statisticssolutions.com/cluster-analysis-2/>. (skatīts 12.01.2021).
- (60) Linden *Tilia* spp. <https://www.anniesremedy.com/tilia-spp-linden.php>. (skatīts 09.05.2021).
- (61) Rafiee, H.; Mehrafarin, A.; Labbafi, M.; Qaderi, A.; Naghdi Badi, H. Mineral elements and biochemical analysis of *Calendula officinalis* L. affected by bio-stimulators. *Trakia J. Sci.* **2015**, *13*, 27–35. DOI: 10.15547/tjs.2015.01.004.

PIELIKUMI

1.pielikums

Makro un mikroelementu saturs γ mg/kg zāļu tējās

tēja	apzīmējums	ražotājs	Izcelsmes valsts/reģions	Na	Mg	P	K	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn
karkāde	HIB_1	origeens.com	Āfrika	46	2692	849	20870	1075	479	248	4.2	4.3	29
	HIB_1			43	2533	734	18674	985	421	209	3.5	3.7	25
	HIB_2	Holger Senger Naturrohstoffe	Āfrika	39	2379	702	15378	1076	273	195	2.0	3.8	25
	HIB_2			47	2951	905	21176	1462	398	298	3.0	4.8	34
	HIB_3	Blanks GmbH & Co	Nigērija	107	3039	824	22366	1671	382	314	2.9	3.7	40
	HIB_3			100	2765	726	18340	1413	289	221	2.2	3.3	30
	HIB_4	Bio nach EG-Öko- Verordnung	Ēģipte	40	3656	821	24640	1270	504	226	4.2	4.4	32
	HIB_4			40	3566	778	22424	1182	448	203	3.7	4.0	30
	HIB_5	Lemberona GmbH	Uzbekistāna	40	4069	1065	26214	1359	637	277	5.5	5.6	43
	HIB_5			34	3576	830	20535	1158	474	207	3.9	4.1	29
	HIB_6	Karade Malve Roselle Flor de Jamaica	Jamaika	44	3621	929	27130	1252	621	148	4.8	4.5	33
	HIB_6			37	3317	819	23455	1078	515	124	3.9	3.7	26
	HIB_7	ZONE LED	Nezināma	97	2248	875	21474	1271	528	545	3.5	4.1	27
	HIB_7			91	1918	731	17023	1047	330	370	2.8	3.7	27
	HIB_8	Možums (beramā)	Nezināma	33	1663	787	14910	918	171	150	1.1	3.1	25
	HIB_8			29	1488	707	13627	824	154	154	1.0	2.8	22
	HIB_9	Možums (maisiņos)	Nezināma	93	1889	1134	16034	1080	398	705	4.3	4.8	25
	HIB_9			91	1727	1084	14624	981	298	605	3.6	4.3	25
bērzu pumpuri	Brzp_1	firmaKIMA	Krievija	16	942	1032	2265	407	278	47	5.4	5.9	52
	Brzp_1			20	1178	1380	2980	560	374	65	7.1	7.7	70
	Brzp_2	Alsu	Krievija	25	977	1447	2857	466	831	77	7.8	7.5	64
	Brzp_2			32	1118	1616	3354	556	953	94	9.0	8.4	70
	Brzp_3	Lekra_SET	Krievija	18	855	1144	2031	376	261	35	3.8	6.3	50
	Brzp_3			24	1213	1550	2667	495	350	47	5.1	8.1	63
	Brzp_4		Krievija	3	1137	1283	2323	511	201	26	6.4	7.2	65

	Brzp_4	AAS Krasnogorskķleksredstva		2	1064	1258	2209	451	194	25	6.4	7.0	61
	Brzp_5	VITAIDEAL VEGAN	Nezināma	24	1040	1533	3113	544	675	86	8.3	9.0	75
	Brzp_5			18	880	1187	2303	420	495	61	5.8	6.6	56
	Brzp_6	Holger Senger Naturrohstoffe	Vācija	20	975	1352	2427	440	495	47	6.4	7.2	57
	Brzp_6			17	887	1220	2210	389	419	43	5.7	6.4	49
liepziedi	LIE_1	RFF	Nezināma	920	1538	987	9977	1035	45	256	0.5	5.4	13
	LIE_1			925	1591	1027	10488	1081	48	309	0.5	5.6	14
	LIE_2	Rūķīši	Latvija	16	1944	1175	11425	876	8	30	0.3	5.3	12
	LIE_2			17	2007	1219	12529	975	8	35	0.3	5.9	14
	LIE_3	55 mārītes	Latvija	9	1613	1219	9913	747	76	34	0.5	5.3	14
	LIE_3			10	1714	1309	10627	798	83	37	0.5	5.6	16
	LIE_4	3x9 zālītes	Latvija	13	1856	1456	12990	1202	9	33	0.3	7.0	19
	LIE_4			12	1739	1298	11043	1031	8	29	0.3	6.1	16
	LIE_5	Možums	Latvija	320	1450	1225	14661	676	63	126	0.2	5.0	15
	LIE_5			327	1425	1228	14615	657	62	127	0.2	4.7	14
	LIE_6	Natēja	Nezināma	26	1248	1204	9038	842	53	59	0.5	4.7	11
	LIE_6			32	1381	1396	10137	931	56	66	0.5	5.0	13
	LIE_7	Linda Green	Nezināma	33	1538	1069	8168	669	9	45	0.3	4.0	10
	LIE_7			33	1437	1031	7854	635	9	44	0.3	4.0	12
pelašķi	PEL_1	Manteja	Latvija	21	970	1261	13943	498	36	36	0.4	5.2	13
	PEL_1			22	972	1295	14616	499	37	37	0.4	5.1	13
	PEL_2	55 mārītes	Latvija	17	945	1481	13994	516	30	39	0.1	4.4	12
	PEL_2			19	1009	1629	15785	586	35	45	0.1	5.1	14
	PEL_3	3x9 zālītes	Latvija	16	1082	1558	16652	416	55	47	0.3	5.7	17
	PEL_3			17	1151	1592	16769	432	58	51	0.4	6.0	18
	PEL_4	Rūķīši	Latvija	8	1716	1160	12396	692	34	39	0.1	3.2	8
	PEL_4			10	1778	1232	13401	757	40	46	0.0	3.6	9
	PEL_5	RFF	Nezināma	24	1848	1260	16444	759	63	220	2.0	6.1	14
	PEL_5			19	1518	992	12068	561	46	159	1.4	4.5	10
	PEL_6	Tumšupe	Latvija	9	1622	1607	15552	495	21	34	0.9	4.6	22
	PEL_6			7	1385	1318	12392	408	17	25	1.3	3.7	18

Zāļu tējās apzīmējumi radiospektrometrā un to izcelsmes

Apzīmējums radiospektrometrā un PCA	Tēja	Ražotājs
Kli rūķīši	kliņģerīte	Rūķīši
klirūķ		
klirūķ		
klirūķ		
vi7ku	klumelīte	55 mārītes
vi1ku		Rimi
vi1ku		
vi2ku		Rūķīši
vi2ku		
vi12ku		Apsara
vi12ku		
vi6ku		3x9 zālītes
vi6ku		
vi8 ku		Rimi
vi8 ku		
vi4ku		Linda Griin
vi4ku		
vi15kli		kliņģerīte
vi15kli		
vi15ku	kumelīte	Možums
vi15ku		
vi19ku		Rūķīši
vi19ku		
vi3ku		

vi3ku		RFF
vi5ku		
vi5ku		
vi13ku		
vi13ku		
kli55m	kliņģerīte	55 mārītes
kli55m		
klirff		RFF
klirff		
kli3x9		3x9 zālītes
kli3x10		
lz55m	liepziedi	55 mārītes
lz55m		
lz ru		Rūķīši
lz ru		
lz 3x9		3x9 zālītes
lz 3x9		
Lz rff		RFF
Lz rff		
kar1		karkāde
kar1		
kar1		
kar1		

Zāļu tējas apzīmējumi un ražotāji, kuri tika analizēti ar FTIR metodi

apzīmējums	ražotājs	apzīmējums	ražotājs
brzp1	firmaKIMA	lie-4	3x9
brzp2	ALSU	lie-5	Možums
brzp3	LEKRA_SET	lie-6	Natēja
brzp4	AAS Krasnogorskķleksredstva	lie-7	Linda Green
brzp5	VITAIDEAL VEGAN	lz 3x9	3x9
brzp6	Holger Senger Naturrohstoffe	lz 55m	55 mārītes
hib1	origeens.com	lz rff	RFF
hib2	Holger Senger Naturrohstoffe	lz ruk	rūķīši
hib3	Blanks GmbH	pel-1	Manteja
hib4	Bio nach EG-Öko- Verordnung	pel-2	55 mārītes
hib5	Lemberona GmbH	pel-3	3x9
hib6	Karade Malve Roselle Flor de Jamaica	pel-4	rūķīši
hib7	ZONE LED	pel-5	RFF
hib8	Možums (beramā)	pel-6	Tumšupe
hib9	Možums (maisīņos)	vi15 4	Field and Forest
kar-1	Možums	vi 4 ku	Linda Green
kli 3x9	3x9	vi 1 ku	Rimi
kli 55m	55 mārītes	vi 3 ku	rūķīši
kli rff	RFF	vi 5 ku	RFF
kli ruk 2	rūķīši	vi 6 ku	3x9
lie-1	RFF	vi 7 ku	55 mārītes
lie-2	rūķīši	vi 8 ku	rimi
lie-3	55 mārītes	vi 9 ku	Možums
vi 15 2	Field and Forest	vi 11 ku	Garden Andes
vi 15 5	Field and Forest	vi 12 ku	Aspara
vi 16 ku	55 mārītes	vi 13 ku	Garden Andes

